

N^o D'ORDRE :

48

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P. GABIANO

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

1^{re} THÈSE. — POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES GAZ ET DES
VAPEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ^{1^{er}} Mai 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS.....

Président.

VAVON.....

CROZE.....

DE MALLEMANN....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :

48

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P. GABIANO

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

1^{re} THÈSE. — POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES GAZ ET DES
VAPEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mai 1933 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS..... *Président.*

VAVON.....

CROZE.....

DE MALLEMANN....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. LEAU

Assesseur : M. GAIN

Doyen et Professeur honoraires : M. PETIT

Professeurs honoraires :

MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, MULLER, GUYOT, GUNTZ

Maîtres de conférences honoraires : MM. FÉRÉE, DELATOUR

Chargé de cours honoraire : M. MILLOT

Professeurs :

MM. CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT.....	Electrotechnique.
GAIN.....	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
VAVON.....	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
DARMOIS.....	Analyse supérieure.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie.
LONGCHAMRON.....	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE.....	Physique.
MENTRE.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.

Maîtres de conférences :

RAYBAUD.....	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques générales.
POIROT.....	Physique.

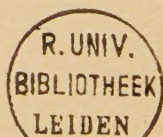
Chargé de cours :

LAFFITTE.....	Chimie générale.
---------------	------------------

Maître de conférences adjoint :

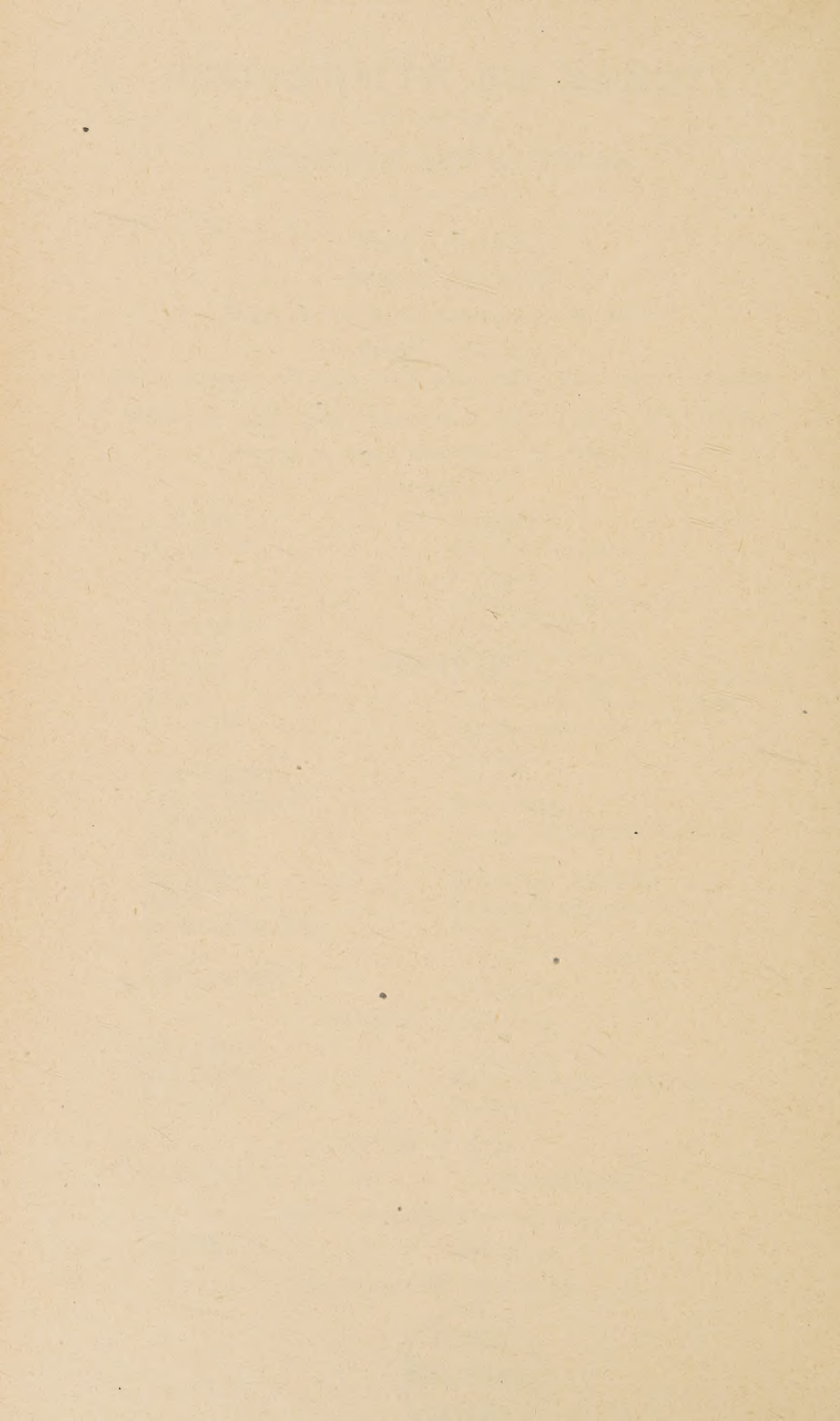
FRIEDEL.....	Botanique.
--------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND



A MA FEMME

APR 19 1961



A MES MAÎTRES

MONSIEUR E. DARMOIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

MONSIEUR R. DE MALLEMANN

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage reconnaissant.

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES GAZ ET DES VAPEURS

Par M. P. GABIANO

INTRODUCTION

1. Historique. — La rotation électromagnétique du plan de polarisation de la lumière a été découverte par Faraday en 1846 (1), dans le verre. Nous savons aujourd'hui que cet « effet Faraday » peut être observé dans un corps transparent quelconque. Le caractère essentiel du phénomène est le suivant : un faisceau de lumière parallèle monochromatique, rectilignement polarisé, traverse un corps transparent isotrope, placé dans un champ magnétique longitudinal, c'est-à-dire tel que les lignes de force soient parallèles aux rayons lumineux ; dans ces conditions le plan de polarisation, ou ce qui revient au même la vibration lumineuse, tourne d'un angle α . Faraday plaçait le corps dans l'entrefer d'un électro-aimant, dont les pièces polaires étaient percées, de manière à laisser passer le faisceau lumineux. Le champ magnétique n'étant pas uniforme, il était difficile de déterminer comment l'angle de rotation α dépendait de l'intensité H du champ et les observations étaient seulement qualitatives.

Les lois fondamentales du phénomène ont été établies quelques années plus tard (1856) par Verdet (2). Celui-ci disposa le corps dans un sélénoïde assez long pour que le champ efficace soit uniforme et bien déterminé. Il montra que la rotation α était proportionnelle.

1° A l'intensité H du champ magnétique ou à sa composante $H \cos \theta$ suivant l'axe du faisceau lumineux; 2° à la longueur l de substance traversée par la lumière.

On a donc d'une manière générale :

$$\alpha = \Lambda.H.l. \cos \theta.$$

Λ étant une constante caractéristique de chaque corps, ou plus exactement de chaque état thermodynamique, qui a été appelée constante de Verdet. Cette constante dépend en outre de la longueur d'onde (dispersion rotatoire). Il résulte des lois de Verdet que la rotation est simplement proportionnelle au produit $Hl \cos \theta$, qui est la différence de potentiel magnétique efficace entre les extrémités du corps. On en conclut que dans un champ non uniforme la rotation sera exprimée par l'intégrale :

$$\alpha = \Lambda \int_0^l H dx \quad (\text{pour } \theta = 0)$$

en désignant par H le champ à la distance x d'une extrémité. Ainsi, quelle que soit la nature du champ utilisé, la rotation est proportionnelle à la différence de potentiel magnétique.

Ce fait est pratiquement important car la réalisation d'un champ uniforme sur une longueur assez grande est encombrante et peu économique. On emploiera, de préférence, des solénoïdes plus courts que le corps; celui-ci sera ainsi placé dans un champ non uniforme, mais tel que la différence de potentiel soit facile à déterminer avec précision; ce dispositif fut adopté par Verdet et par la plupart de ses successeurs.

La généralité du phénomène de Faraday dans les substances solides et liquides fut démontrée par les recherches successives de Wiedemann et de Verdet. Ce dernier montra en outre que la plupart des corps connus produisaient des rotations de même sens que le courant magnétisant: il les appela corps positifs. Cependant un certain nombre de corps, tels que les sels de fer, le chlorure de titane, produisent des rotations de sens inverse. Verdet les appela corps négatifs.

L'existence de la rotation magnétique dans les gaz fut établie seulement beaucoup plus tard, en 1878, presque simultanément par H. Becquerel à Paris, et par A. Kundt et W. C. Röntgen à Strasbourg.

L'objet essentiel de notre travail étant l'étude de l'état gazeux, nous ne mentionnerons pas ici les nombreuses recherches effectuées depuis Verdet sur les corps liquides et solides, mais nous donnerons quelques détails sur les mesures antérieures relatives aux gaz.

2. Expériences de H. Becquerel (3). — H. Becquerel utilisa un tube de cuivre long de 3 m. 27, ayant un diamètre intérieur de 12 cm. 2. Le tube traversait six grosses bobines alimentées par 80 éléments Bunsen permettant de maintenir un courant constant de 23 ampères environ. Dans ces conditions la différence de potentiel magnétique aux extrémités du tube était de l'ordre de 10^4 unités C. G. S. Ce potentiel était beaucoup trop faible pour donner des rotations mesurables et Becquerel dut utiliser un procédé d'amplification. Après avoir essayé celui de Fizeau, qui ne lui donna pas satisfaction, il employa la méthode des réflexions multiples déjà indiquée par Faraday. On sait que le sens de la rotation magnétique, par rapport à un observateur fixe, ne change pas quand on inverse le sens de propagation de la lumière. En plaçant une glace argentée à chaque extrémité du tube le faisceau se réfléchit alternativement sur chacune des glaces avant de pénétrer dans l'analyseur. La différence de potentiel magnétique, effectivement réalisée, étant V , tout se passe, après n réflexions comme si on disposait d'une différence de potentiel $(n + 1) V$. Cet artifice, très simple en théorie, est délicat à mettre en œuvre, et entraîne des pertes de lumière qui limitent rapidement son efficacité. Becquerel put néanmoins faire des observations après neuf passages. Dans ces conditions les rotations mesurées atteignaient au plus un demi-degré, les gaz étant toujours observés au voisinage de

la pression atmosphérique et à la température ambiante. La source de lumière était une flamme oxhydrique, filtrée par des verres colorés ; les pointés étaient faits au moyen d'un analyseur à pénombre à nicol coupé. Une boussole des sinus donnait l'intensité du courant. Les rotations sont rapportées à celle du sulfure de carbone liquide, observée préalablement dans un tube court de plus petit diamètre, qui fut placé successivement dans diverses régions du grand tube.

Becquerel étudia les sept gaz suivants : O^2 — N^2 — Air — CO^2 — N^2O — SO^2 — C^2H^4 .

3. Expériences de Kundt et Röntgen (4). — La différence de potentiel magnétique, dont purent disposer Kundt et Röntgen, 90.000 C. G. S., était du même ordre de grandeur que celle de Becquerel ; mais ils ont employé un procédé d'amplification totalement différent, qui consiste à augmenter la masse active en observant les gaz très fortement comprimés. Toutefois la réalisation de cette idée si simple se heurte à une difficulté qui complique beaucoup la construction de l'appareil. Sous des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphères, les glaces de fermeture du tube, sont si fortement biréfringentes que la mesure des rotations devient impossible. Kundt et Röntgen tournèrent cette difficulté d'une manière fort ingénieuse : ils mirent le polariseur et l'analyseur dans le tube destiné à recevoir le gaz. Les cristaux étant soumis à une pression uniforme leur effet optique n'est pas modifié ; d'autre part la biréfringence des glaces n'est plus gênante puisque les rayons sont polarisés et analysés avant de sortir du tube. Pour obtenir la rotation de l'analyseur, le tube était tordu autour de son axe au moyen d'un levier ; il n'y avait pas à craindre de déformations permanentes, car les rotations à mesurer étaient toujours petites. Faute de nicols, Kundt et Röntgen durent employer des tourmalines, et ils firent toutes leurs observations en lumière blanche. Ils étudièrent

O^2 — N^2 — l'Air — H^2 — CO . Nous n'insisterons pas davantage sur ces expériences parce que la méthode fut reprise et grandement perfectionnée, en 1890, par Siertsema, au laboratoire de Leyde.

4. **Expériences de Siertsema (5).** — Les deux principales modifications réalisées par Siertsema sont : 1^o l'emploi de prismes de Nicol ; 2^o l'utilisation d'un spectroscopie pour analyser la lumière blanche et déterminer exactement la radiation éteinte par l'analyseur. En outre Siertsema put atteindre une différence de potentiel de 315 000 C. G. S. Le tube, en cuivre, long de 2 m. 31 avait un diamètre de 30 mm. Deux réservoirs plus larges, ajustés aux extrémités, renfermaient les nicols. Le sélénorécomprenait deux bobines de 1 m., portant 1 820 spires de fil de cuivre de 6 mm. de diamètre, isolé sous caoutchouc et coton. L'intensité du courant était mesurée par un galvanomètre, étalonné au moyen d'une boussole des tangentes.

5. **Expériences de Bichat (6).** — Nous rappelons en dernier lieu les mesures de Bichat, faites en 1878 à Nancy, bien qu'elles soient antérieures aux expériences de Siertsema, parce que Bichat a observé une vapeur proprement dite, celle de sulfure de carbone, et que le résultat a été considéré comme une mesure de la variation du pouvoir rotatoire magnétique spécifique dans le changement d'état. La vapeur enfermée dans un tube de laiton de 3 m. 60, était maintenue à 70° par une circulation d'eau, dans une double enveloppe ; la pression étant voisine de la pression atmosphérique, on observait directement la rotation de la vapeur sèche. Dans les conditions de l'expérience la rotation était faible, 6 minutes pour une différence de potentiel de 111 630 C. G. S.

Le même appareil servit à des mesures sur l'anhydride sulfureux.

6. **Résumé.** — Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus par les différents auteurs précités. Les constantes de Verdet Λ ont été réduites à 0° sous 760 mm. et calculées en valeur absolue à partir de la constante de l'eau liquide ($1,31 \cdot 10^{-2}$ minutes, pour la raie D, d'après Rodger et Watson).

$\Lambda \cdot 10^6$ (sous 760 mm. à 0° centigrade).

	Becquerel lumière filtrée par écrans colorés	Kundt et Röntgen lumière blanche	Siertsema lumière du sodium (Raie D)								
O ² . .	6,30	4,95	5,61								
N ² . .	6,90	5,80	5,94								
Air . .	6,85	5,75	5,90								
H ² . .	—	6,00	6,01								
CO ² . .	13,00	—	8,82								
N ² O . .	16,90	—	6,46								
CO . .	—	10,50	—								
<table> <tr> <td>SO² Becquerel . . .</td><td>31,5</td><td>CS² Bichat . . .</td><td>31</td></tr> <tr> <td>Bichat . . .</td><td>12</td><td></td><td></td></tr> </table>				SO ² Becquerel . . .	31,5	CS ² Bichat . . .	31	Bichat . . .	12		
SO ² Becquerel . . .	31,5	CS ² Bichat . . .	31								
Bichat . . .	12										

Pour N², H², et l'air, les nombres de Kundt et Röntgen concordent assez bien avec ceux de Siertsema, mais ils diffèrent notablement des résultats de Becquerel. Le désaccord entre Siertsema et Becquerel est grand pour CO² et surtout pour N²O. Enfin dans le cas de SO², le nombre de Bichat est presque le tiers de celui de Becquerel.

Nous avons dit que les mesures de Becquerel d'une part, celles de Kundt-Röntgen et Siertsema de l'autre, avaient été faites dans ces conditions de pressions tout à fait différentes. On pouvait être tenté d'expliquer le désaccord en supposant que la constante de Verdet spécifique décroît avec la pression. Siertsema le dit explicitement dans son mémoire, mais cette hypothèse est très peu vraisemblable pour des raisons théoriques; en outre Siertsema a vérifié lui-même la proportion-

nalité de Λ et de ρ , au moins entre certaines limites. Enfin la différence considérable des résultats de Becquerel et de Bichat pour SO^2 resterait inexplicable.

La question méritait donc d'être reprise ; mais il y avait lieu de l'étendre pour une autre raison plus importante à notre avis : le manque à peu près total de données sur les vapeurs. Nous reviendrons longuement sur cet aspect particulier du problème et nous montrerons l'intérêt qu'il présente par rapport à la théorie générale de la propagation de la lumière.

L'objet principal de nos recherches a donc été la détermination précise de la variation du pouvoir rotatoire magnétique spécifique dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux ; incidemment, nous avons contrôlé les mesures antérieures sur les gaz proprement dits et complété les données existantes en observant des gaz non encore étudiés.

Le présent travail se divisera en deux parties : dans la première, le chapitre premier sera consacré à l'étude et à la description de l'appareil réalisé pour les mesures ; au chapitre II nous rendrons compte des expériences et donnerons les résultats. Dans la deuxième partie il sera indiqué comment il est possible d'utiliser les résultats obtenus au point de vue théorique et les conclusions à en déduire.

Ce travail a été exécuté à l'Institut de Physique de l'Université de Nancy, au laboratoire de M. le Professeur R. de Malleman. Il m'est particulièrement agréable de pouvoir témoigner ici, publiquement, ma respectueuse mais très affectueuse gratitude à mon maître, qui a bien voulu collaborer à toutes les mesures et me faire profiter de sa grande expérience scientifique. Ses conseils et ses encouragements aux heures difficiles ont contribué largement à l'heureuse réussite de ces recherches.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement M. le Doyen de la Faculté des Sciences et M. le Directeur de l'Institut de

Physique pour l'importance des ressources et des moyens matériels mis à ma disposition.

Enfin je dois souligner l'accueil très bienveillant que j'ai trouvé près de MM. Travers, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, Vavon, professeur de chimie organique, et de leurs assistants MM. Malaprade et Anziani. J'ai eu bien souvent recours à leurs conseils pour la préparation et la purification des corps que j'ai étudiés, et à leur générosité pour disposer des moyens chimiques nécessaires à ma tâche. Je suis heureux de leur exprimer toute ma reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Etude et description de l'appareil.

1. Choix d'une méthode de mesure. — Nous avons vu précédemment que la principale difficulté des mesures que nous voulions entreprendre provenait de la petitesse des rotations mesurées à l'état gazeux. Leur ordre de grandeur peut être prévu d'une manière générale, en admettant que le pouvoir rotatoire spécifique ne varie pas beaucoup dans le changement d'état. Il suffit de multiplier la constante de Verdet du liquide par le rapport des densités. Les liquides ayant des constantes de Verdet comprises entre 1 et $5 \cdot 10^{-2}$ minutes pour la raie D, les constantes des gaz seront de l'ordre de 10^{-5} minute. Pour obtenir une rotation de une minute, on doit donc faire agir une différence de potentiel magnétique : $\int H dx$ de l'ordre de 10^5 C. G. S. Il faut alors réaliser, une différence de potentiel de près d'un million pour que les rotations soient mesurables avec une précision suffisante, dans le cas où les expériences sont faites au voisinage de la pression normale.

Nous avons dit comment Becquerel, puis Siertsema avaient pu faire de bonnes mesures sans employer une différence de potentiel aussi considérable. La méthode de Becquerel ou des passages multiples est assez facilement réalisable dans le cas des gaz proprement dits, mais elle exige une source de lumière très intense. En lumière strictement monochro-

matique le nombre des réflexions ne pourrait être aussi grand. D'autre part quand on augmente ainsi la longueur du parcours des rayons lumineux on multiplie les causes de dépolarisation provenant des inégalités de température et surtout des nombreux passages à travers les glaces de fermeture du tube. Dans le cas des vapeurs, qui doivent être observées à chaud, les inégalités de température sont plus grandes, le milieu souvent moins transparent; la méthode paraît donc d'une application difficile, tout au moins d'une efficacité très réduite.

La méthode Kundt-Röntgen et Siertsema serait irréalisable, pratiquement, pour l'observation des vapeurs. En effet, dans ce cas, les pressions ne dépassent guère 1 à 2 atmosphères à la température de 100° quand il s'agit de liquides relativement volatils, et la nature de l'appareil ne permet pas l'emploi de températures beaucoup plus élevées. On doit même prévoir la nécessité de faire des observations sous pression réduite⁽¹⁾.

Nous avons donc pensé que le procédé le plus simple, convenant à l'objet assez général de nos recherches, était encore l'observation directe sous une différence de potentiel suffisante. Le problème technique se réduisait ainsi à la construction d'un magnéto-polarimètre assez puissant pour produire des rotations de quelques dizaines de minutes dans un gaz à basse pression et assez précis pour permettre de mesurer ces rotations à une fraction de minute près.

2. Description de l'appareil. — 1. *Solénoïde*. — Il est toujours préférable de mesurer les pouvoirs rotatoires magnétiques au moyen d'un solénoïde (au lieu d'un électro-aimant), quand le corps est assez transparent pour être observé sous une longueur relativement grande, ce qui est le cas de la plupart des gaz. Le champ est mieux défini; en outre, à puissance égale, l'appareil est beaucoup plus économique.

(1) Sans compter qu'il eût été risqué de placer des prismes de Glazebrook dans des vapeurs surchauffées.

Des travaux antérieurs sur le pouvoir rotatoire naturel à l'état gazeux, nous avaient montré qu'il était relativement aisé d'obtenir un faisceau de lumière monochromatique suffisamment parallèle et délié pour être transmis, sans réflexions latérales à travers un tube de 6 m. de longueur et 15 mm. de diamètre. Dans ces conditions un champ magnétique de l'ordre de 1 700 à 1 800 gauss est suffisant pour produire l'énorme différence de potentiel magnétique nécessaire, soit 10^6 CGS. C'est sur cette base que la bobine fut calculée par M. de Mallemanu. L'exécution, surveillée par nous, en fut confiée à un constructeur local, M. Louis Vacher.

Le solénoïde est formé de six bobines, ayant chacune 1 m. de long, sauf les deux bobines extrêmes qui sont légèrement plus courtes. Le fil est enroulé sur une âme en laiton de 55 mm. de diamètre intérieur, 2 mm. de paroi, portant à ses extrémités, fixées par des colliers rivés, deux joues en matière isolante, genre bakélite, renforcées par des plaques de laiton. L'enroulement, aussi régulier que possible, est en fil de cuivre de $\frac{27}{10}$ mm. de diamètre, isolé sous deux gaines de coton; il comprend 12 couches superposées. Les extrémités de chaque couche sont connectées à des bornes, vissées sur les joues de la bobine, ce qui permet d'utiliser, le cas échéant, une partie seulement des spires. Chaque section complète pèse 75 kg. environ. Le creux des bobines a été choisi le plus faible possible pour qu'à égalité de nombre d'ampères-tours, la longueur totale de l'enroulement soit réduite au minimum; cette longueur est néanmoins voisine de 8 km. La résistance, à froid, approche de 20 ohms. Lors du bobinage, le nombre de spires par couche a été maintenu constant; les caractéristiques de chaque bobine sont donc connues. Il y a, au total, 21 276 spires. La différence de potentiel magnétique sera :

$$V_m = \int H dx = \frac{4\pi}{10} Ni = 1,256 \times 21\,276 \times i \text{ amp.}$$

Les bobines reposent par leurs joues sur de gros supports en bois, disposés sur une longue table ; elles sont placées bout à bout et au contact, de sorte que leur âme forme un tube bien rectiligne et presque ininterrompu.

Des rhéostats à manivelle permettent de maintenir constante l'intensité du courant, malgré l'augmentation de résistance due à l'échauffement du circuit. L'intensité est lue sur un ampèremètre de précision. Enfin le courant est établi ou supprimé au moyen d'un interrupteur-inverseur bipolaire, du modèle courant, à couteaux et ressorts.

Nous disposions de deux sources de courant : le secteur de la ville à 440 volts, et quatre grosses batteries d'accumulateurs pouvant fournir ensemble, 30 ampères sous 100 volts. Le plus généralement les bobines étaient reliées en série, l'ensemble étant mis en court-circuit sur le secteur et les accumulateurs ; la tension aux extrémités de la bobine atteignait ainsi 550 volts. Dans ces conditions l'ampérage stable susceptible d'être maintenu à chaud, par la manœuvre du rhéostat était de 24 ampères.

Nous avons pu, sans risques d'échauffement trop grand des bobines et pour des opérations de courte durée, porter l'intensité du courant jusqu'à 40 ampères. Mais pour cela, nous avons dû réunir les sections de la bobine en deux groupes de 3, reliés en parallèle sur 440 volts. Ce dispositif avait le gros inconvénient d'exiger deux ampèremètres, deux rhéostats, deux inverseurs, ce qui compliquait les mesures, et comportait en outre une grosse dépense d'énergie (près de 40 kw.). Ce dernier montage n'a donc été utilisé qu'exceptionnellement.

2. *Tube et accessoires.* — Le tube destiné à contenir les gaz ou vapeurs est en laiton ; il a 35 mm. de diamètre intérieur, 1 mm. de paroi. Sa longueur est de plus de 6 m. Le choix s'est fixé sur le laiton parce que ce métal ne risque pas de perturber le champ, et qu'il est facile de se procurer dans le commerce un tube sans soudures d'une longueur

maxima voisine de 6 m. A chaque bout le tube a été renforcé et prolongé par deux manchons soudés de 35 cm. de long. A l'extrémité libre de chaque manchon, dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube, était soudé un anneau de laiton de 75 mm. de diamètre, dont la surface dressée était destinée à recevoir la glace de fermeture. Ces glaces de 50 mm. de diamètre, de 4 mm. d'épaisseur, ont été découpées dans une glace de Saint-Gobain, préalablement recuite, aux endroits dépourvus de biréfringence appréciable. Prises

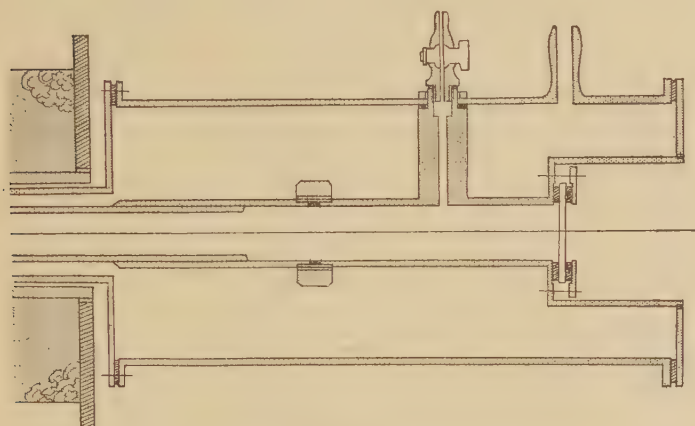


Fig. 1.

entre deux rondelles de caoutchouc épais, elles étaient maintenues en place par un deuxième anneau en laiton, se fixant sur le premier par trois vis placées à la périphérie. Le schéma rend compte de ce dispositif. Ainsi obturé le tube a une longueur totale de 6,40 cm., ce qui met les glaces à 35 cm. des bobines.

L'expérience a montré que les glaces pouvaient être serrées assez fortement, pour assurer une étanchéité convenable du tube, sans devenir biréfringentes, pourvu que le serrage soit uniforme. On a même pu compenser les faibles biréfringences de glaces légèrement trempées, par un serrage approprié

des vis. Quand tout est bien réglé les extinctions dans l'analyseur sont d'un noir d'encre, même lorsqu'on fait le vide dans le tube, ou qu'on y comprime un gaz à 2 ou 3 atmosphères.

Sur les manchons, on avait en outre brasé un mamelon cylindrique, percé suivant l'axe, et pouvant, grâce à un filetage très fin, recevoir un excellent robinet métallique, tenant parfaitement le vide, et mettant le tube en communication avec l'extérieur.

Enfin pour pouvoir mettre commodément en place le tube dans les bobines, on avait dû couper chaque manchon suivant une section droite, et raccorder par un gros écrou, les deux parties dressées et filetées.

Le tube d'observation est complètement entouré par un second tube de 50 mm. de diamètre, destiné à recevoir une circulation d'eau à température uniforme. Ce manchon remplit l'espace utilisable dans l'âme des bobines, et se trouve maintenu parfaitement rectiligne. Le tube intérieur s'appuie sur les parois du manchon par une série de petits taquets en laiton, soudés en triangle équitatéral, tous les 50 cm. A chaque extrémité du tube extérieur, près de la sortie des bobines, sont fixés des raccords de 110 mm. de diamètre, formant réservoirs et débordant les porte-glaces. Nous ne décrivons pas, en détail, le mode d'assemblage des différentes pièces; la représentation schématique d'une extrémité de l'appareil permet de s'en rendre compte. L'ajustage est assez minutieux, car il faut éviter tout cisaillement du tube intérieur.

Les glaces se trouvent placées dans de véritables étuves à eau et sont sensiblement à la même température que l'intérieur du tube; on évite ainsi toute condensation, même quand le tube renferme une vapeur sèche dont le point de rosée est de l'ordre de 80°.

L'espace compris entre les deux tubes, est parcouru par un courant d'eau froide ou chaude, amené par une tuyauterie appropriée jusqu'aux réservoirs terminaux. Un tube en T

permet de placer un thermomètre dans le courant d'eau, à l'entrée et à la sortie de l'appareil. L'eau est puisée dans un récipient de 50 litres à niveau constant. Pour les gaz, qui peuvent être observés à la température ambiante, la circulation se fait par siphon avec une dénivellation de 10 m. Le débit est suffisant pour qu'après plusieurs heures de mesure la température de l'eau à la sortie, ne diffère pas de plus de $1/2$ degré de celle d'entrée, malgré l'échauffement notable des bobines. Pour les vapeurs, le récipient est chauffé par une rampe à gaz et la circulation assurée par une pompe Rateau à grand débit. On parvient à maintenir une température de 90° avec un écart aux extrémités ne dépassant pas un degré.

Un des deux robinets fixés sur le tube d'observation pouvait être branché, soit sur une pompe à huile, soit sur un gazomètre, soit sur un récipient gradué renfermant un liquide à vaporiser. La pompe du modèle courant permet de réduire la pression en quelques minutes à une fraction de millimètre. Le deuxième robinet est en communication permanente avec un manomètre à air libre. Pour les gaz, on a utilisé un grand manomètre dont chaque branche dépasse 2 m. 50, ce qui permet de mesurer plus de trois atmosphères. Un curseur, se déplaçant le long d'une règle graduée en millimètres permet de lire les hauteurs de Hg à $1/2$ mm. près. La pression est connue à 1 mm. près. Pour les vapeurs on a employé un manomètre réduit, immergé dans un gros tube en verre vertical, de 1 m. de long, parcouru par l'eau de la circulation. La partie émergente est fine, courte et calorifugée. Le manomètre est donc sensiblement à la température de la vapeur observée; on lit la pression sur une échelle divisée extérieure, à l'aide d'un curseur mobile. A température constante la pression dans le tube ne changeait pas d'une manière appréciable pendant une demi-heure, même dans le cas du vide ou d'une surpression de 2 à 3 atmosphères. Quand la température varie, le tube fonctionne comme un thermomètre à gaz.

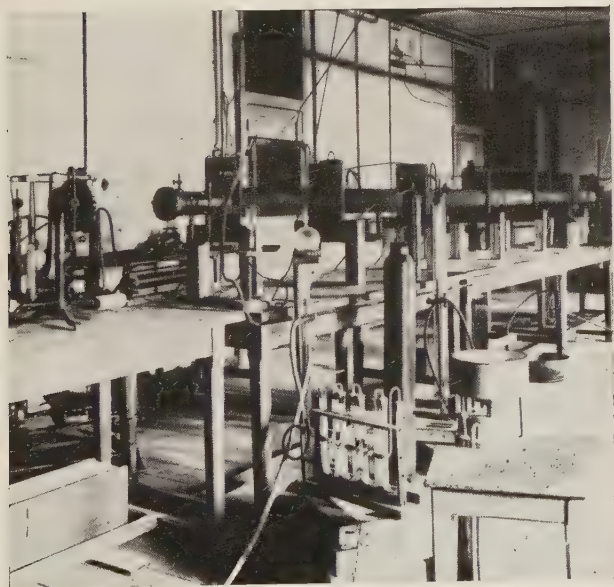
3. *Partie optique.* — Le dispositif optique n'offre rien de

particulier. La source est un arc au mercure, alimenté en courant continu sous 220 volts. Une première lentille de 15 cm. de foyer donne une image de l'arc sur un premier diaphragme de 2 mm. d'ouverture. Une seconde lentille de 25 cm. de distance focale, placée devant un gros prisme de Pellin-Broca, projette des images monochromatiques sur un deuxième diaphragme de 1 mm. Par rotation du prisme, on peut amener sur l'ouverture la radiation voulue. Une troisième lentille de 1 m. de foyer, donne une image du second diaphragme à la sortie du tube; cette image est reçue sur les plages de l'analyseur. La lumière est polarisée par un gros prisme de Glazebrook de 25 mm. d'arête, placé devant l'entrée du tube. L'analyseur à pénombre, de Lippich, porte deux verniers permettant de lire le $1/100^{\circ}$ de degré.

4. *Détermination du champ.* — D'après les résultats rappelés au début, il eut été peu exact de déterminer les constantes de Verdet des gaz par des mesures relatives. Il était donc nécessaire de faire des mesures absolues, qui exigent une connaissance exacte de la différence de potentiel magnétique : $\int H dx$. Nous avons évalué cette différence de deux manières.

1° *Par le nombre de spires et l'intensité du courant.* — Nous avons dit que le nombre de spires avait été compté avec soin au cours du bobinage. Ce nombre a été contrôlé en comptant le nombre de tours de fil de la couche externe et admettant l'identité des couches sous-jacentes. Etant donné la grosseur du fil on parvient assez facilement au nombre exact. Nous avons retrouvé le nombre donné par le bobineur à moins de dix unités près. L'erreur qui peut être ainsi commise est inappréciable, vu le grand nombre de spires : 21 276. La graduation de l'ampèremètre a été vérifiée à l'aide d'une balance de Lord Kelvin ⁽¹⁾, et on a dressé une table per-

(1) La vérification a été faite au laboratoire de mesures de l'Institut Electrotechnique de Nancy avec le concours de M. Martin, chef de travaux.



mettant de corriger les petits écarts entre les intensités vraies et indiquées. Dans les limites d'emploi de l'appareil, avec son shunt, on peut répondre d'une erreur relative inférieure au 1/1000.

La différence de potentiel est donc connue puisque :

$$V_m = \frac{4\pi}{10} Ni \text{ amp.}$$

Mais nous admettons ainsi implicitement, que l'intégrale $\int H dx$ prise le long du tube est équivalente à l'intégrale définie $\int_{-\infty}^{+\infty} H dx$, ce qui est vrai, en première approximation, quand les extrémités du tube d'observation se trouvent en des points où le champ est quasi-nul.

On peut calculer l'importance de l'approximation, comme l'a indiqué lord Rayleigh (7).

Soient R_1 et R_2 les rayons intérieurs et extérieurs de la bobine, a_1 et a_2 les distances des faces terminales de la bobine à une des extrémités du tube d'observation, b_1 et b_2 ces mêmes distances pour l'autre, la différence de potentiel magnétique est donnée par :

$$V_m = \frac{4\pi}{10} Ni^a \left[1 - \frac{R_2^3 - R_1^3}{12(R_2 - R_1)} \left(\frac{1}{a_1 a_2} + \frac{1}{b_1 b_2} \right) \right]$$

Avec les valeurs numériques correspondant à la bobine :

$$\begin{aligned} R_1 &\geq 3 \text{ cm.} & R_2 &\leq 8 \text{ cm.} \\ a_1 = b_1 &= 30 \text{ cm.} & a_2 = b_2 &= 600 \text{ cm.} \end{aligned}$$

on trouve pour le terme correctif :

$$Tc = \frac{8^3 - 3^3}{12 \times 5} \times \frac{2}{30 \times 600} = \frac{485}{540 \cdot 10^3} < 10^{-3}.$$

Il est donc négligeable, puisqu'il est inférieur à l'erreur relative possible sur la détermination de la différence de potentiel à partir de N et i .

D'ailleurs il est facile de s'en rendre compte expérimenta-

lement. En effet, les glaces de fermeture ne donnent pas de rotations appréciables, si, le vide existant dans le tube, on établit le champ magnétique et fait croître l'intensité du courant de 20 à 40 ampères. Donc, aux extrémités du tube, le champ est pratiquement nul, ce qui justifie l'approximation faite en prenant :

$$V_m = \frac{4\pi}{10} \cdot N \cdot i^a.$$

2° *Par l'observation de la rotation magnétique de l'eau liquide.* — Nous avons cependant jugé nécessaire de contrôler expérimentalement la valeur ainsi calculée de la différence de potentiel, en mesurant la constante de Verdet de l'eau liquide. Cette détermination a fait l'objet de nombreux travaux, et le résultat est connu avec précision. Le tube a été rempli d'eau distillée, par simple aspiration du tube vidé (pression résiduelle de 1 mm. de Hg), sur un récipient contenant le liquide. Le remplissage se fait presque complètement, à part une bulle de faible importance qui subsiste dans la partie supérieure du tube, mais étant donné le diamètre de celui-ci, elle n'est pas gênante. Quand la température est bien uniforme, le faisceau lumineux traverse la longue colonne liquide sans dépolarisation, et l'intensité transmise est suffisante pour obtenir d'excellents pointés.

Nous avons fait plusieurs séries d'observations : tout d'abord avant l'achèvement complet de l'appareil, c'est-à-dire, avant qu'il soit doté d'une circulation d'eau à température constante.

Avec une intensité de courant de 19 amp. 5 la rotation moyenne observée a été de : $\rho = 116^{\circ}67$. La température ambiante était de 20° sensiblement. Les lectures étaient faites avec soin de part et d'autre des deux zéros possibles de l'analyseur et en tournant dans le même sens. Malgré la faible durée des mesures, et un échauffement à peine sensible des bobines, le faisceau lumineux se déplace rapidement, ce

qui rend les observations très délicates. Tout calcul fait on trouve pour la raie jaune du mercure et en minutes :

$$\Lambda_{578} = 1,343 \cdot 10^{-2},$$

ce qui, rapporté à la raie D du sodium donne :

$$\Lambda_D = 1,292 \cdot 10^{-2},$$

valeur acceptable, voisine de celles trouvées par :

Arons (8)	: $1,298 \cdot 10^{-2}$
Siertsema (9)	: $1,303 \cdot 10^{-2}$
Rodger et Watson (10)	: $1,311 \cdot 10^{-2}$

Par la suite les mesures furent reprises avec l'appareil terminé, et en utilisant le montage décrit pour atteindre une différence de potentiel de l'ordre de 10^6 . Avec une intensité de courant de 39 ampères, soit $V_m = 1.042.000$ CGS. la rotation simple est de l'ordre de 268° , à la température de 13° .

Les pointés sont alors très pénibles ; les fluctuations du courant, insensibles aux ampèremètres, sont grandes dans le champ du polarimètre. S'il n'en était ainsi, la précision obtenue serait d'une grandeur exceptionnelle, l'analyseur permettant les lectures au $\frac{1}{100}$ de degré. Avec une intensité plus faible 18 ampères, et le montage normal, les rotations sont encore supérieures à 100° , et les lectures concordantes à quelques centièmes près.

$$I = 18 \text{ amp.} \quad V_m = 481.000 \text{ CGS.} \quad \rho_m = 108^\circ 32'$$

$$\Lambda_{578} = 1,353 \cdot 10^{-2}$$

Dans toutes ces mesures la source de courant utilisé était le secteur de la Ville ; il en résultait que l'intensité n'était pas absolument stable, ce qui gênait pour faire de bonnes mesures et nuisait à la précision. Aussi avons-nous fait une dernière détermination avec une intensité encore plus fai-

ble, mais en employant uniquement des accumulateurs. Avec un courant de 8 ampères, les rotations, pour le jaune, sont voisines de 50^0 et deux pointés successifs ne diffèrent que de 1 ou 2 centièmes de degré au plus. On a :

$$\begin{aligned} I &= 8 \text{ amp.} & V_m &= 213.776 \text{ CGS} & t &= 13^0 \\ \rho_m &= 48^0 44 & \Lambda_{578} &= 1,359 \cdot 10^{-2} \\ & & \Lambda_D &= 1,30 (7) 10^{-2} \end{aligned}$$

La précision est au moins de l'ordre du $1/100^e$. Le résultat obtenu concorde donc aussi bien que possible avec les mesures précédentes. En toute rigueur il faudrait introduire la correction ⁽¹⁾ provenant de la composante horizontale du champ terrestre, puisque l'orientation de la bobine a été subordonnée à celle de la plus grande dimension du laboratoire.

V. Appareils accessoires. — La seconde partie de notre travail est consacrée à des développements théoriques dans lesquels interviennent, outre les constantes de Verdet dans l'état gazeux, les densités de vapeur, les pouvoirs rotatoires magnétiques, les densités et les indices de réfraction des liquides. Chaque fois qu'il a été possible de le faire, nous avons mesuré toutes ces grandeurs sur un même échantillon de la substance, sans utiliser les valeurs tabulaires.

Les densités de vapeurs ont été déterminées par la méthode classique de Dumas. On se servait d'un ballon de 300 cm^3 environ. Les pesées étaient faites sur une balance Becker's Sons de Rotterdam, sensible au $1/5^e$ de milligramme.

Pour mesurer les constantes de Verdet des liquides, on s'est servi d'un polarimètre de précision de Jobin-Yvon, monté sur banc d'optique dont l'analyseur de Lippich donne

(1) La bobine est orientée très sensiblement N.-S. ; la composante horizontale du champ terrestre équivaut à une différence de potentiel magnétique $0,2 \times 600 = \pm 120 \text{ CGS}$. Donc l'erreur relative maxima correspondante est : $\frac{240}{212.776} \leq 2 \cdot 10^{-3}$.

le $1/100^{\circ}$ de degré. Entre le polariseur et l'analyseur était placée une bobine de 40 cm. de longueur. Nous avons comparé les rotations des liquides à celle de l'eau. Une circulation d'eau permettait de maintenir le milieu soumis à l'action du champ à température constante. Nous avons choisi 20° pour toutes les mesures faites sur les liquides. La stabilité du courant était repérée à la fois par un ampèremètre sensible et par un galvanomètre shunté, ayant sa règle divisée placée à 3 m. du miroir. Les constantes de Verdet trouvées se rapprochent beaucoup de celles données par Perkin.

Pour les densités des liquides, on a opéré par la méthode ordinaire du flacon. Les pesées étaient faites sur la même balance que pour la mesure des densités de vapeur. Un thermostat, avec agitateur électrique était réglé à la température de 20° .

Enfin les indices ont été obtenus à l'aide, du réfractomètre de Lafay, éclairé par un arc au mercure. Les pointés nombreux et toujours à la minute près, permettent de répondre de la 4^e décimale, à 2 ou 3 unités près. Un petit thermostat électrique, entourant la cuve contenant le liquide, maintenait la température fixée.

CHAPITRE II

Mesures et résultats.

1. Réglage et vérification de l'appareil. — Il est nécessaire de répéter ces opérations avant chaque mesure. Le réglage est principalement optique. Les différentes pièces du dispositif, n'étant pas montées sur un banc d'optique, sont susceptibles de légers déplacements malgré toutes les précautions prises pour assurer leur stabilité. Il est donc indispensable de vérifier que le faisceau lumineux est bien centré par rapport au tube d'observation, qu'il le traverse sans réflexions latérales, et qu'il donne à l'entrée de l'analyseur une image nette de la source monochromatique. Après interposition du polariseur à l'entrée du tube, on règle le serrage des glaces jusqu'à supprimer toute biréfringence sensible.

Il faut d'autre part vérifier l'étanchéité du tube et du manomètre. On fait le vide et on observe la pression pendant un temps suffisant.

Enfin on établit la circulation d'eau, et on règle la température par tâtonnements, suivant les circonstances. Il ne reste plus qu'à procéder au remplissage du tube.

2. Remplissage. — Nous distinguerons deux cas, suivant qu'il s'agit d'un gaz ou d'une vapeur.

a) *Gaz.* — Parmi les gaz étudiés, les uns sont fournis à peu près purs par l'industrie, les autres ont dû être préparés au laboratoire même. Pour les premiers, on reliait directement le tube vidé d'air (à une fraction de millimètre), au récipient renfermant le gaz comprimé ou liquéfié. En quelques minutes l'opération était terminée, et la pression désirée

atteinte sans difficultés. Pour les autres, le gaz était emmagasiné dans un gazomètre à eau, sous la pression atmosphérique. Avant de l'introduire dans le tube, il fallait le dessécher et souvent procéder à une dernière purification. Le gaz traversait dans ce but une série de laveurs, puis se séchait sur du CaCl_2 et de l'anhydride phosphorique. Pour opérer sous pression, nous avons utilisé un compresseur à mercure, intercalé entre les appareils desséchants et le tube. Il était constitué par un ballon en verre épais, de 500 cm^3 environ, portant deux ajutages verticaux diamétralement opposés. A la partie inférieure, un robinet à 3 voies peut être branché, soit sur le gazomètre, soit sur un récipient (renfermant du mercure), qui peut se déplacer à volonté le long d'une colonne de 4 m. de hauteur. On remplit le ballon de gaz, puis celui-ci est chassé dans le tube par arrivée du mercure. Pour atteindre une pression de 2 atmosphères, il fallait une vingtaine de manœuvres.

b) *Vapeurs*. — Dans le cas des vapeurs on fait passer quelques centimètres cubes du liquide dans le tube vidé et chauffé préalablement. La vaporisation est presque instantanée; on refait le vide aussi loin que la pompe le permet. On introduit seulement la quantité de liquide calculée pour atteindre la pression convenable. On vérifie ensuite que tout le liquide est passé à l'état de vapeur.

Dans l'un et l'autre cas, après le remplissage, l'appareil est abandonné un temps suffisant pour que l'équilibre de température s'établisse.

3. *Mesures*. — Elles nécessitent la présence de deux opérateurs; l'un effectue les pointés optiques au polarimètre; l'autre surveille constamment l'ampèremètre et maintient constante l'intensité du courant; il manœuvre d'autre part l'interrupteur-inverseur. Les pointés sont faits successivement pour chaque sens du courant, et répétés de nombreuses fois pour chaque radiation. Les opérateurs croisent toujours

leurs mesures. Avant et après chaque série on note la température et la pression qui ne doivent pas varier sensiblement pendant la durée d'une série.

On obtient ainsi les rotations ρ ; on en déduit la constante de Verdet du corps, dans les conditions de l'expérience, puisque la différence de potentiel magnétique est connue.

$$\Lambda = \frac{\rho}{\frac{4\pi}{10} N \cdot i}.$$

Mais la comparaison des résultats, d'abord pour un même gaz, étudié dans des conditions différentes de température et de pression, puis pour différents termes d'une série, exige que les constantes de Verdet soient évaluées dans les mêmes conditions.

Nous les avons ramenées aux conditions normales, en admettant qu'elles varient proportionnellement à la pression et en raison inverse du binôme de dilatation des gaz.

L'expérience a pleinement justifié le calcul, puisque dans les limites, assez étroites il est vrai, de nos expériences, le résultat ne changeait pas quelles que soient les conditions opératoires. En résumé, 2ρ étant la rotation double relative à un corps observé sous la pression H mm., à la température t^0 , pour une radiation de longueur d'onde λ , on a :

$$\Lambda_{760 \text{ mm.}}^0 = \frac{\rho}{V_m} \times \left(\frac{760}{H} \right) \times (1 + \alpha t).$$

4. **Précision des mesures.** — Elle est variable quant aux mesures optiques. Le cercle gradué de l'analyseur permet de lire au plus le $1/2$ 100^e de degré. Les rotations doubles sont donc connues au $1/100^e$ de degré près. Mais alors que dans les cas les plus favorables l'ordre de grandeur de cette rotation est 1^o $1/2$ et plus, dans les cas les plus défavorables elle est à peine de 15 à 20/100^e de degré. La précision passe donc suivant le cas de : 1 à 4 ou 5 o/o.

Les autres grandeurs mesurées sont, au contraire, toujours du même ordre numérique. La différence de potentiel, voisine de 600 000 C. G. S., est connue avec une erreur pratiquement négligeable, comme l'ont montré les déterminations de la constante de Verdet de l'eau. Les pressions sont mesurées à 1 mm. près, chaque lecture étant faite sans difficulté au 1/2 mm. Dans la majorité des cas elles sont au moins de l'ordre de la pression atmosphérique et souvent supérieures; on peut donc compter sur une précision de l'ordre 10^{-3} . Quant à la température lue au 1/4 de degré, pour des valeurs variant de 6° à 85° elle entraîne au maximum une erreur de l'ordre du 1/1 000°.

Enfin, il y a lieu de tenir compte de la pureté des corps observés. Les gaz commerciaux sont livrés en général, à 98 ou 99 o/o. Pour la préparation des autres nous avons utilisé des matières premières dont le degré de pureté, a été contrôlé au laboratoire. Pour les vapeurs nous avons procédé à une distillation fractionnée du liquide correspondant.

En résumé, les constantes de Verdet, ramenées aux conditions normales, seront données en moyenne à 2 ou 3 o/o.

5. Résultats. — a) *Carbures d'Hydrogène saturés gazeux.*

— Nous les avons préparés par l'intermédiaire d'un organomagnésien, qui était ensuite décomposé par l'eau. Au lieu de produire le magnésien dans l'éther sulfurique nous l'avons formé dans l'oxyde de butyle; l'opération est plus régulière, et d'un emploi plus commode parce que le point d'ébullition de l'éther butylique 140°, est beaucoup plus élevé que celui de l'éther ordinaire.

On partait du dérivé bromé, sauf pour le méthane qui a dû être préparé à partir de l'iodure de méthyle. Le magnésium et l'oxyde de butyle ont été fournis à peu près purs par l'Institut Chimique de Nancy. Un courant lent d'hydrogène pur et sec, desséchait l'appareil, permettant d'opérer en atmosphère inerte. La réaction est assez difficile à amorcer;

il est nécessaire de chauffer le ballon, renfermant le magnésium, noyé sous 100 à 200 cm³ d'oxyde de butyle, avant d'ajouter par petites fractions le mélange d'oxyde et de dérivé halogéné, en proportion de 3 pour 2. La réaction se poursuivait, sans dégagement gazeux, pendant 2 h. 1/2 à 3 heures. On reliait alors l'appareil à un gazomètre de 25 litres et on décomposait le magnésien formé. Le rendement atteignait 80 à 90 o/o. Les gaz étaient conservés en maintenant toujours une légère surpression dans le récipient pour éviter les rentrées d'air.

Avant d'être introduit dans le tube d'observation, le gaz traversait une série de 4 laveurs, renfermant respectivement SO⁴H², de l'eau de brome, de la soude, SO⁴H². Le dernier laveur, du type hélicoïdal à grande surface de contact, donnait un barbotage très efficace. On éliminait ainsi la presque totalité des carbures éthyléniques qui avaient pu se former dans la préparation. Les dosages de contrôle, par absorption par le brome, ne les indiquaient qu'à l'état de traces.

Dans certaines séries de mesures le gaz a été purifié par liquéfaction dans l'air liquide et distillation fractionnée. Les valeurs numériques correspondantes sont toujours plus fortes, ce qui semblerait indiquer, que les gaz non condensés, malgré les précautions prises, n'étaient pas absolument purs. Ils renferment un gaz dont la rotation magnétique est plus faible. On doit considérer les résultats obtenus à partir des gaz liquéfiés comme les plus sûrs, mais ils sont peut-être un peu trop grands, par suite de la présence d'une faible quantité de carbures éthyléniques entraînés au cours de la distillation. Pour chaque carbure, nous avons fait de nombreuses séries de mesures, résumées dans les tableaux suivants où : t désigne la température en degrés centigrades, p la pression en millimètres, i l'intensité du courant en ampères, Hl la différence de potentiel magnétique en C. G. S. Les rotations simples sont données pour les trois radiations du mercure. Jaune 5 780 Å.

TABLEAU IV

Butane.

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>i</i>	<i>Hl</i>	Rotations simples			$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ}$
				J	V	I	
Gaz non condensé.							
11,25	772	24	641 330	40	»	»	38,3
11,25	772	21	561 160	35	38 1/2	»	38,3
Gaz distillé après liquéfaction dans glace + sel.							
19	824	24	641 330	48 1/4	»	»	44,3
19	824	22,5	601 240	45	»	82	44,3
19,5	824	21	561 160	42	»	80	44,3
19	819	24	641 330	48	53	88	44,6
Gaz distillé après liquéfaction dans l'air liquide.							
11	1 130	24	641 330	69 1/2	»	»	45,8
21,25	1 240	24	641 330	74	»	»	45,7
22,25	1 241,5	22,5	601 240	69	77	128	45,5
Λ_m adopté : 44; dispersions $\frac{\omega_v}{\omega_j} = 1,10, \frac{\omega_1}{\omega_j} = 1,85$							

D'autre part nous avons mesuré pour le butane liquide :

$$\text{à } -10^\circ \text{ C. } \left\{ \begin{array}{l} \Lambda = 1,179, \text{ pour la raie jaune.} \\ d = 0,614. \end{array} \right.$$

b) *Carbures saturés liquides :*

1. — *Pentane.*

Avec le pentane nous passons dans la série des vapeurs. Nous n'avons pu nous procurer de pentane normal; nous avons dû étudier l'isopentane, bouillant à 31° .

c) *Carbures non saturés*. — Il nous a paru intéressant de rechercher l'influence de la double ou de la triple liaison entre deux atomes de carbone dans les carbures les plus simples. C'est pourquoi nous avons étudié l'éthylène et l'acétylène.

I. — *Ethylène*.

Nous l'avons préparé par la méthode classique : action de SO^4H^2 à chaud sur l'alcool à 95° . Le gaz traversait successivement des laveurs à H^2O — NaOH — SO^4H^2 avant d'atteindre le gazomètre. Le dosage au brome a montré qu'il était à 98-99 o/o.

TABLEAU VII

Résumé des mesures.

t	p	i	Hl	Rotations simples			$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{90}$
				J	V	I	
8,25	762	24	641 330	33	»	62	31,7
9	1 910	24	641 330	82	93	156	31,4
Λ_m adopté : 31,5 ; dispersions $\frac{\omega_V}{\omega_J} \# 1,13, \frac{\omega_I}{\omega_J} \# 1,90$							

II. — *Acétylène*.

Il provenait d'une bouteille Magondeaux pour automobile. L'acétylène dissous dans l'acétone est à 99 o/o.

t	p	i	Hl	Rotations simples			$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ}$
				J	V	I	
15,5	1 850	24	641 330	66	»	»	27
15,75	1 787	21	561 160	56	63	104	26,9

Δm adopté : 27 ; dispersions $\frac{\omega_V}{\omega_J} \# 1,12, \frac{\omega_I}{\omega_J} \# 1,85$

II. — *Chlorure d'éthyle.*

Nous nous sommes servis du chlorure d'éthyle liquide du commerce, produit pharmaceutique vendu sous le nom de Narcotile, qui est du C^2H^5Cl pur pour anesthésie. Nous avons pu déterminer les constantes du liquide :

$\Lambda = 1,397$ pour la raie jaune et à $1^{\circ}5$.

$d = 0,93$ à 0° .

TABLEAU X
Mesures sur la vapeur.

t	p	i	Hl	Rotations simples			$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^{\circ}}$
				J	V	I	
30,25	986	24	641 330	46	»	»	36,8
30,25	979	24	641 330	46	»	85	37,4
Λ_m adopté : 37 ; dispersion $\frac{\omega_I}{\omega_J} \# 1,85$							

III. — *Chlorures de propyle.*

a) *Chlorure normal :*

Constantes du liquide : $\left\{ \begin{array}{l} \Lambda_d = 1,376 \text{ à } 19^{\circ}5, \\ d = 0,889 \text{ à } 19^{\circ}0. \end{array} \right.$

TABLEAU XI
Mesures sur la vapeur.

t	p	i	Hl	Rotations simples			$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^{\circ}}$
				J	V	I	
57	751	24	641 330	42	»	»	48
60	758	21	561 160	36,5	41	»	47,7
Λ_m adopté : 48 ; dispersion $\frac{\omega_V}{\omega_J} \# 1,12$							

VII. — *Acide sulfhydrique.*

Nous l'avons préparé par action de HCl pur sur BaS pur.

TABLEAU XXVII

Résumé des mesures.

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>i</i>	Hl	Rotations simples			10 ⁶ .Λ ₇₆₀ ^{0°}
				J	V	I	
Gaz non condensé.							
19,2	761	18,6	497 030	30	34	57	38,6
Gaz distillé après liquéfaction.							
8,5	1646	22,5	601 240	88	98	167	41,7
Λ _m adopté : 41,5 ; dispersions $\frac{\omega_V}{\omega_J} = 1,12$, $\frac{\omega_I}{\omega_J} = 1,90$							

TABLEAU XXVIII

Tableau récapitulatif des Λ adoptés.

$$\lambda = 578 \mu\mu.$$

Gaz	$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ} \text{ min.}$	Gaz	$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ} \text{ min.}$	Gaz	$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ} \text{ min.}$
CH ⁴	14,5	CH ³ Cl	27	H ²	6,1
C ² H ⁶	23,5	C ² H ⁵ Cl	37	CO ²	9,4
C ³ H ⁸	34	C ³ H ⁷ Cl (N)	48	CO	11
C ⁴ H ¹⁰	44	C ³ H ⁷ Cl (I)	50	N ² O	7,8
C ⁵ H ¹²	53	CHCl ³	51,5	(CN) ²	22,5
C ⁶ H ¹⁴	62	CCl ⁴	60	SO ²	30,5
C ² H ⁴	31,5	CH ³ Br	40	SH ²	41,5
C ² H ²	33	C ² H ⁵ Br	53,5		
C ⁶ H ⁶	96,5	C ³ H ⁷ Br (N)	62,5		
CS ²	78	CH ³ I	72,5		
		C ² H ⁵ I	86		

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Variations de $[\Lambda]$ dans le changement d'état.

1. Rapport des pouvoirs rotatoires spécifiques. — Nous avons dit au début de ce mémoire que le but principal de nos recherches était la détermination de la variation du pouvoir rotatoire magnétique spécifique :

$$\frac{\Lambda}{d} = [\Lambda]$$

dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Les valeurs numériques de Λ , indiquées dans le tableau XXVIII, permettent le calcul de $[\Lambda]$ pour l'état gazeux.

Il importe de rappeler ici que les rotations magnétiques, les densités du liquide et du gaz, ainsi que l'indice de réfraction du liquide, ont été mesurés, dans chaque cas, sur un même échantillon du corps.

Le tableau qui suit donne les valeurs de $\frac{[\Lambda]_g}{[\Lambda]_l}$, rapport des pouvoirs rotatoires spécifiques du gaz et du liquide.

2. Relation avec la réfringence du corps. — La comparaison des deux dernières colonnes du tableau XXIX, montre que le rapport des rotations spécifiques décroît en même temps que l'indice de réfraction du liquide augmente.

Antérieurement à nos expériences, plusieurs physiciens avaient déjà conclu à l'existence d'une relation entre la grandeur du pouvoir rotatoire magnétique et celle du pouvoir réfringent des liquides. Le rapprochement a été fait pour la

TABLEAU XXIX

Corps	$10^6 \cdot \Lambda_{760}^{0^\circ} \text{ m.}$	d_v	$10^2 \cdot [\Lambda]_G$	$10^2 \cdot \Lambda_L \text{ m.}$	d_L	$10^3 \cdot [\Lambda]_L$	$\frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L}$	n_L
Butane	44	3,70	1,63	1,18	0,614	1,92	0,85	"
Pentane	53	3,31	1,60	1,19	0,625	1,91	0,84	1,3571
Hexane	62	4,00	1,55	1,26	0,604	1,83	0,85	1,3884
Chlorure d'éthyle.	37	2,04	1,26	1,39	0,930	1,49	0,85	1,3790
Chlorure de propyle N.	48	3,88	1,30	1,37	0,890	1,54	0,85	1,3891
Chlorure de isopropyle.	50	3,65	1,37	1,37	0,861	1,60	0,85	1,3778
Bromure d'éthyle.	53,5	4,97	1,07	1,92	1,462	1,31	0,82	1,4252
Bromure de propyle.	62,5	5,73	1,09	1,83	1,350	1,35	0,80	1,4342
Iodure de méthyle	72,5	6,40	1,13	3,53	2,292	1,54	0,74	1,5332
Iodure d'éthyle	86	7,11	1,21	3,02	1,939	1,56	0,77	1,5142
Chloroforme	51,5	5,50	0,93	1,67	1,482	1,13	0,82	1,4465
Tétrachlorure de C.	60	7,04	0,85	1,68	1,580	1,06	0,80	1,4608
Benzène	96,5	3,62	2,67	3,10	0,879	3,53	0,76	1,5022
Sulfure de carbone	78	3,46	2,25	4,33	1,264	3,42	0,66	1,6296
Anhydride sulfureux	30,5	2,93	1,04	1,87	1,464	1,28	0,81	1,340

première fois par de la Rive (11). Verdet (12) le discute longuement, et insiste sur des cas qui semblent faire exception. Plus tard, H. Becquerel (13) déduit de ses nombreuses mesures, la formule empirique :

$$\frac{\Lambda}{n^2(n^2 - 1)} = C^{\text{te}}$$

où Λ est la constante de Verdet et n l'indice de réfraction ; mais la relation n'est pas générale, et on doit la restreindre comme il suit : « Pour les corps d'une même famille ou pour les divers composés d'un même radical chimique, le quotient de la rotation magnétique par le produit $n^2(n^2 - 1)$ de l'indice de réfraction correspondant est un nombre qui varie très peu (1).

H. Becquerel a appliqué cette même relation aux résultats tirés des mesures qu'il a faites sur les gaz. Il a aussi constaté une légère variation du rapport, qui paraît croître régulièrement avec l'indice de réfraction. D'où il conclut : « La formule n'est qu'une expression approchée du phénomène, qui satisfait suffisamment aux propriétés des corps solides et liquides, non magnétiques, mais qui peut s'écarter de l'expérience lorsque les valeurs de l'indice de réfraction deviennent très petites comme dans les gaz ».

Un peu plus tard, Perkin et Gladstone (14) ont conclu d'un grand nombre de mesures sur les corps organiques, qu'il existait une correspondance marquée entre le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et la réfractivité moléculaire. Ils notaient toutefois, l'existence de certaines particularités dans le pouvoir rotatoire magnétique qui ne se retrouvaient pas dans le pouvoir réfringent, ajoutant que ces anomalies disparaîtraient peut-être si les constantes Λ , n et d , étaient mesurées, dans chaque cas, sur la même substance.

(1) On remarquera que d'après la formule de Becquerel, le rapport du pouvoir rotatoire magnétique spécifique au pouvoir réfringent serait proportionnel à n^2

Plus récemment encore, Chaudier (15) a étudié la rotation magnétique, de certains gaz liquéfiés, au voisinage de leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique. Il a comparé ses résultats à ceux de Becquerel et de Siertsema pour les gaz, et il lui a semblé qu'il existait une liaison entre la variation de la rotation magnétique dans le changement d'état et la loi de dispersion rotatoire magnétique.

La question n'avait donc pas reçu de solution nette ; néanmoins les théories avaient conduit, depuis longtemps déjà, à exprimer la rotation magnétique en fonction du produit : $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$, reliant ainsi, dans chaque cas particulier, la rotation magnétique à la réfringence.

Nous avons donc cherché à établir une relation quantitative générale entre les pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques d'un même corps, observé dans des états physiques différents. L'expérience a montré que l'expression $\frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ où n est l'indice de réfraction du liquide, représente assez bien le rapport $\frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L}$ comme le prouve le tableau suivant :

TABLEAU XXX

Corps	$\frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L}$	n_L	$\frac{9n_L}{(n_L^2 + 2)^2}$	$\frac{10^2 \cdot [\Lambda]_L \times 9n_L}{(n_L^2 + 2)^2}$	$[\Lambda]_G$
Pentane	0,84	1,3571	0,83	1,58	1,60
Hexane	0,85	1,3884	0,81	1,48	1,55
Chlorure d'éthyle . . .	0,85	1,3790	0,81	1,21	1,26
Chlorure de propyle N.	0,85	1,3891	0,81	1,25	1,30
Chlorure de isopropyle	0,85	1,3778	0,81	1,30	1,37
Bromure d'éthyle . . .	0,82	1,4252	0,79	1,03	1,07
Bromure de propyle . .	0,80	1,4342	0,78	1,05	1,09
Iodure de méthyle. . .	0,74	1,5332	0,73	1,12	1,13
Iodure d'éthyle. . . .	0,77	1,5142	0,74	1,15	1,21
Chloroforme.	0,82	1,4465	0,78	0,88	0,93
Tétrachlorure de C. . .	0,80	1,4608	0,77	0,82	0,85
Benzène	0,76	1,5022	0,75	2,65	2,67
Sulfure de carbone . .	0,66	1,6296	0,68	2,32	2,25
SO ²	0,81	1,340	0,83	1,06	1,04

Nous pourrions encore citer l'oxygène, dont la rotation magnétique, dans l'état liquide, a été mesurée par Harms (*Phys. Zschft.*, 4 (1902), p. 158) puis Chaudier (15). Malheureusement les nombres donnés pour le gaz par Becquerel, Kundt et Röntgen, Siertsema, diffèrent beaucoup.

Si nous choisissons celui de Siertsema qui semble le plus sûr, nous disposons des données suivantes :

$10^6 \Lambda_G$	$10^2 \Lambda_L$	d_L	$10^2 [\Lambda]_G$	$10^2 [\Lambda]_L$	n_L
5,7	0,90	1,415	0,40	0,636	1,22

d'où :

$$\frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L} = 0,63$$

tandis que :

$$\frac{gn}{(n^2 + 2)^2} = 0,90.$$

L'écart serait donc beaucoup plus grand que pour tous les autres corps. Le cas de l'oxygène présente d'ailleurs un grand intérêt et mérite une étude spéciale, en raison du caractère paramagnétique de ce gaz.

Des essais préliminaires, que nous avons faits, ont semblé indiquer que la constante de Verdet spécifique de l'oxygène variait sensiblement en fonction de la température, ce qui expliquerait, peut être, les divergences des auteurs précités et serait, en outre, un effet normal du paramagnétisme du gaz.

Mais, vu la petitesse des rotations, la comparaison des mesures effectuées entre 0° et 90° est très délicate, et nous ne pouvons conclure avec certitude, avant d'avoir fait de nouvelles expériences.

3. Invariant de rotation magnétique. — La relation précédente n'est pas empirique ; elle est suggérée explicitement par la théorie moléculaire du pouvoir rotatoire magnétique (16). Nous résumerons brièvement cette théorie, en con-

sidérant seulement le cas des corps isotropes, formés de molécules pouvant être anisotropes, pratiquement les fluides.

Chaque molécule renferme un nombre d'électrons déterminé; elle peut se déplacer et tourner autour de son centre de gravité sous l'influence de l'agitation thermique. En l'absence de force directrice extérieure, les molécules du corps ont, à un instant donné, toutes les orientations possibles. Les propriétés sensibles du milieu sont des effets statistiques moyens.

On admet que l'action d'un champ magnétique extérieur $\mathcal{H}$ peut être ramenée :

1° A un effet d'orientation moléculaire, résultant de la polarisation magnétique ou diamagnétique.

2° A une perturbation dans le mouvement permanent de l'électron, due à une force électromagnétique de la forme $[\vec{v}\mathcal{H}]$, v désignant la vitesse communiquée à l'électron par le champ électrique de l'onde lumineuse.

L'équation du mouvement d'un électron, rapporté à un trièdre invariablement lié à chaque molécule individuelle, confondu avec les axes principaux de celle-ci, s'écrira donc (1) :

$$m \frac{d^2 \vec{s}}{dt^2} + c \vec{s} = e \vec{h}' + \frac{e}{V} [\vec{v} \mathcal{H}'],$$

s étant le déplacement de l'électron autour de sa position moyenne, e sa charge, V la vitesse de la lumière dans le vide, h' et $\mathcal{H}'$ les champs, électriques et magnétiques *intérieurs*, qui diffèrent, en général, des champs extérieurs h et $\mathcal{H}$.

La résolution de ce système d'équations donne les

(1) M. de Malleman nous a prié d'indiquer ici que son mémoire du *Journal de Physique* (16) renferme : 1° Une erreur typographique : p. 297; le crochet doit être supprimé dans le second membre du mouvement de l'électron; 2° une ambiguïté sur la signification des lettres A, B, C, les constantes ainsi désignées page 297 correspondant, dans la suite, à ces constantes divisées par la charge e .

trois composantes u, v, w du déplacement. La contribution de la molécule considérée, à la polarisation diélectrique $\vec{a}$, du milieu, s'obtient en multipliant l'expression de chacune des composantes u, v, w par $e\Sigma$, le symbole Σ indiquant la sommation à tous les électrons de la molécule.

Si on rapporte la polarisation à trois axes fixes, OXYZ, choisis de telle sorte que OZ coïncide avec la direction du champ magnétique extérieur $\mathcal{H}$, et si on considère la propagation d'une onde plane, parallèlement à la direction du champ $\mathcal{H}$, on a :

$$\mathcal{H}'_x = \mathcal{H}'_y = 0 \quad h'_z = 0.$$

D'autre part en négligeant l'orientation moléculaire, qui est du second ordre par rapport aux phénomènes étudiés, on obtient par intégration statistique :

$$\left. \begin{aligned} a_x &= \frac{Ne^2}{3} \left[\Phi' \cdot h'_x + i \frac{\omega}{V} eG\mathcal{H}'_y \right] \\ a_y &= \frac{Ne^2}{3} \left[\Phi' \cdot h'_y - i \frac{\omega}{V} eG\mathcal{H}'_x \right] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

où N est le nombre molécules par unité de volume. On a posé :

$$\begin{aligned} \Phi' &= \Sigma (A + B + C), \\ G' &= \Sigma (AB + BC + CA). \end{aligned}$$

A, B, C étant les susceptibilités tensorielles de la molécule ⁽¹⁾.

Dans les expressions de $\vec{a}$ figurent les champs intérieurs h' et $\mathcal{H}'$. Sauf pour les corps ferromagnétiques μ est toujours

(1) Les susceptibilités vectorielles, introduites par M. de Mailemann dans la théorie du pouvoir rotatoire naturel, n'interviennent pas ici, mais les deux théories présentent néanmoins une analogie formelle. Dans le cas de la rotation magnétique le « vecteur rotatoire » n'est autre que le champ magnétique $\mathcal{H}$ tandis que dans le cas de la rotation naturelle, ce vecteur, lié à la molécule, dépend de sa constitution et caractérise sa dissymétrie (16 ^{bis}).

voisin de 1, on peut donc poser $\vec{\mathcal{E}}' = \vec{\mathcal{E}}$. Le champ polarisant $\vec{h}'$ est la résultante du champ extérieur $\vec{h}$ et du champ provenant de la polarisation des molécules entourant la molécule considérée. Le calcul de ce champ moléculaire est complexe; on peut admettre sa proportionnalité au champ extérieur $\vec{h}$ et nous l'exprimerons provisoirement par un coefficient σ . On aura :

$$h'_x = h_x + 4\pi\sigma a_x \quad h'_y = h_y + 4\pi\sigma a_y.$$

Ces valeurs, introduites dans les équations (1) donnent, en négligeant les termes en $\mathcal{E}^2$,

$$\left. \begin{aligned} a_x &= \Phi h_x + iGh_y \\ a_y &= \Phi h_y - iGh_x \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

en posant :

$$\Phi = \frac{Ne^2}{3} \frac{\Phi'}{1 - 4\pi\sigma \frac{Ne^2}{3} \Phi'} \quad G = \frac{Ne^2}{3} \cdot \frac{\omega}{V} \frac{1 + 4\pi\sigma\Phi}{1 - 4\pi\sigma \frac{Ne^2}{3} \Phi'} \mathcal{E}G'.$$

D'autre part :

$$\left. \begin{aligned} h_x &= De^{i(\omega t + kx)} \\ h_y &= Ee^{i(\omega t + kx)} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Portons les valeurs de (2) et (3) dans les équations ordinaires de propagation, écrites dans le système électrostatique; on obtient la condition :

$$V^2 k^2 = \omega^2 (1 + 4\pi\Phi) \pm 4\pi\omega^2 G. \quad (4)$$

Cette équation (4) donne deux valeurs de k , correspondant aux deux vitesses de propagation des circulaires inverses; d'où leurs indices, puisque :

$$k_1 = \frac{2\pi n_1}{\lambda} \quad k_2 = \frac{2\pi n_2}{\lambda} \quad (\lambda \text{ dans le vide}).$$

Soit Λ la constante de Verdet, on a :

$$\Lambda = \frac{\pi}{\lambda} (n_1 - n_2) = \frac{\pi}{2\lambda} \cdot \frac{n_1^2 - n_2^2}{n} = \frac{\omega \lambda}{V^2 n} G \quad (5)$$

n étant l'indice de réfraction du milieu hors du champ magnétique.

L'expression de Λ se simplifie en faisant la remarque suivante : pour $\mathcal{H} = 0$ la condition (4) s'écrit :

$$\frac{V^2 k^2}{\omega^2} = 1 + 4\pi\Phi \quad \text{avec} \quad \frac{V^2 k^2}{\omega^2} = n^2. \quad (6)$$

Les expressions de G et Λ prennent donc la forme :

$$G = \frac{Ne^3}{3} \cdot \frac{\omega}{V} [1 + \sigma(n^2 - 1)]^2 \mathcal{H} G', \quad (7)$$

$$\Lambda = \frac{8\pi^3}{3\lambda^2} Ne^3 \frac{[1 + \sigma(n^2 - 1)]^2}{n} G'. \quad (8)$$

Calculons $[\Lambda]_M = \Lambda \cdot \frac{M}{d}$; en tenant compte de $N = \nu \cdot \frac{d}{M}$, on a :

$$[\Lambda]_M = \frac{8\pi^3 \nu e^3}{3\lambda^2} \cdot \frac{[1 + \sigma(n^2 - 1)]^2}{n} \cdot G', \quad (9)$$

ce qui peut s'écrire :

$$\frac{[\Lambda]_M \cdot n}{[1 + \sigma(n^2 - 1)]^2} = \frac{8\pi^3 \nu e^3}{3\lambda^2} \cdot \Sigma(AB + BC + CA). \quad (10)$$

La quantité $\frac{[\Lambda]_M \cdot n}{[1 + \sigma(n^2 - 1)]^2}$ étant indépendante de la densité, plus généralement des variables thermodynamiques ; doit rester constante dans les changements d'état. Pour l'explicitier complètement il faut donner à σ une valeur numérique ; mais, comme il a été dit, le champ moléculaire est assez mal connu. On a proposé différentes valeurs empiriques ; le seul nombre, ayant une signification théorique et générale, est celui qui résulte du calcul élémentaire de Lorentz : $\sigma = \frac{1}{3}$ ⁽¹⁾.

(1) Le calcul précis du champ inter-moléculaire est un problème très difficile, qui a été développé dans un cas simple mais bien défini par Lord RAYLEIGH (*Œuvres*, t. IV, p. 19). Celui-ci fait nettement ressortir le caractère approximatif du résultat de

Lorentz, la correction étant d'autant plus importante que le rapport du volume réel des molécules au volume dit « moléculaire » est plus voisin de l'unité. Quand ce rapport est négligeable, et, pour un corps isotrope, on retrouve le nombre $\sigma = \frac{1}{3}$, obtenu

plus simplement par la méthode élémentaire classique, basée sur la considération d'un alvéole sphérique; toutefois cette dernière méthode n'est pas assez claire pour éviter toutes les objections, et certains physiciens la considèrent comme insuffisante.

M. de Mallemann préfère raisonner sur un alvéole cubique (plus généralement parallélipédique). Il nous paraît utile de reproduire ici son raisonnement.

Autour de la molécule origine O, considérons un cube moléculaire de dimensions suffisantes pour que la distribution électrique (discontinue), portée par chacune de ses faces, puisse être traitée analytiquement comme continue. On montre facilement, à partir des formules élémentaires exprimant le champ d'un doublet, que l'action de cet assemblage discontinu sur la molécule centrale O, est rigoureusement nulle (Le champ extérieur h étant supposé *uniforme*). Le champ moléculaire en O sera donc simplement la résultante des champs produits par la distribution portée par les 6 faces externes de la coupure cubique. D'après ce qui précède, l'action de chacune de ces faces est assimilable à celle d'une distribution continue de densité $I \cos \theta_k$, ($k = 1, 2, 3$), θ_k étant l'angle du champ extérieur h (champ polarisant) avec la normale à chaque couple de faces opposées, I le vecteur polarisation qui est parallèle à h .

Le champ dû à une face est dirigé suivant la normale et égal à $I \omega \cos \theta_k$, ω étant l'angle solide de sommet O (centre du cube), sous-tendant une face quelconque du cube, soit $\frac{2\pi}{3}$. Chaque couple de faces opposées produit donc en O, le champ $\frac{4\pi}{3} I \cos \theta_k$, dont la composante parallèle au champ extérieur h (ou à I) est égale à $\frac{4\pi}{3} I \cos^2 \theta_k$ (Il est évident que les composantes tangentielles se détruisent par symétrie). Le champ moléculaire total en O est ainsi parallèle aux champ extérieur h et égal à :

$$\frac{4\pi}{3} I \sum \cos^2 \theta_k \quad (k=1, 2, 3) = \frac{4\pi}{3} I.$$

La méthode des alvéoles parallélipédiques s'étend aux assemblages moléculaires dont la symétrie est inférieure à celle du cube, en considérant, dans chaque cas, un élément de volume « analytique », semblable à la maille discontinue élémentaire. Elle paraît plus claire et même plus simple que la méthode habituelle. Dans le cas d'un assemblage non cubique, le champ

En adoptant cette valeur nous obtenons :

$$\frac{[\Lambda]_{M \cdot n}}{\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2} = \frac{8\pi^2 v e^3}{3\lambda^3} \cdot \Sigma(AB + BC + CA). \quad (11)$$

Le facteur $\frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ apparaît ainsi d'une manière rationnelle.

Dans ce qui précède nous avons laissé de côté le terme en Φ des équations (2); en le combinant avec l'équation (6) on écrit tous calculs faits :

$$\frac{M}{d} (n^2 - 1) = \frac{4\pi v e^2}{3} [1 + \sigma(n^2 - 1)] \cdot \Sigma(A + B + C). \quad (12)$$

C'est l'expression du pouvoir réfringent moléculaire.

inter-moléculaire dépend des paramètres de la maille et n'est plus isotrope.

Les résultats obtenus à partir de ces méthodes élémentaires ne peuvent pas être rigoureux, car les hypothèses sont trop simples pour correspondre à la structure réelle du milieu. Le calcul de L. Rayleigh, fait en supposant les molécules immobiles, introduirait déjà une première correction. En outre, M. de Malleman a montré que les fluctuations dans la distribution relative des molécules autour de la molécule origine, produite par l'agitation thermique, pouvaient créer un champ supplémentaire proportionnel à h , du même ordre de grandeur que le champ moléculaire exprimé par le coefficient $\sigma = \frac{1}{3}$ (*Comptes-Rendus*, 1928, t. CLXXVII, p. 535).

Les fluctuations de répartition, à densité constante, ont une importance relative d'autant plus grande qu'il s'agit de phénomènes optiques plus « fins ». Elles ont été envisagées par M. de Malleman dans l'étude théorique de la biréfringence et du pouvoir rotatoire naturel (*Annales de Physique*, 10^e s., t. II, 1924, p. 154). (Pour ce dernier phénomène, en particulier la méthode des « alvéoles » est inapplicable, parce que beaucoup trop grossière, et il serait absurde d'introduire le facteur $n + 2$ ou $(n + 2)^2$ dans l'expression du pouvoir rotatoire naturel). Leur effet sur la diffusion de la lumière a été calculé, dans un cas précis, par MM. Cabannes et Rocard (*Journal de Physique*, s. VI, t. X, 1929, p. 52).

Des expressions (9) et (12) il résulte qu'on peut mettre $[R]_M$ et $[\Lambda]_M$ sous la forme symbolique :

$$\begin{aligned} [R]_M &= A\varphi(n), \\ [\Lambda]_M &= B \frac{\varphi^2(n)}{n} \end{aligned} \quad (13)$$

A et B représentant des constantes.

Or l'étude expérimentale de la réfraction a suggéré diverses expressions de $\varphi(n)$. Les mesures très nombreuses n'ont pu les départager nettement; les variations du pouvoir réfringent sont, en effet, très faibles lorsqu'on change les conditions physiques d'observation de la substance.

Pour $[\Lambda]_M$, au contraire, les variations sont notables, et si on adopte pour σ une autre valeur que le nombre de Lorentz, le désaccord avec l'expérience est manifeste. Par exemple, la valeur de Newton-Laplace $\sigma = 0$ ou $\varphi(n) = 1$, conduit à représenter le rapport $\frac{[\Lambda]_G}{[\Lambda]_L}$ par n_L , toujours plus grand que l'unité; celle de Gladstone, σ variable ou $\varphi(n) = (n + 1)$, par $\frac{4n}{(n + 1)^2}$ qui, pour les corps que nous avons observés, donne des valeurs comprises entre 1,04 et 0,96. Le facteur de Lorentz varie de 1,16 à 2 quand n passe de 1,30 à 2, tandis qu'entre les mêmes limites le facteur de Gladstone varierait seulement de 1,02 à 1,12. La comparaison avec les variations observées de $[\Lambda]$ montre que ce dernier facteur, d'ailleurs empirique, doit être définitivement abandonné. Le tableau XXX fait ressortir très nettement la supériorité du facteur de Lorentz. L'accord n'est pas rigoureux, mais l'approximation est incomparablement meilleure. La question est ainsi résolue d'une manière beaucoup plus nette que par les mesures de pouvoir réfringent.

La théorie moléculaire du pouvoir rotatoire magnétique permet encore d'expliquer la formule empirique de H. Becquerel :

$$\frac{\Lambda}{n^2/n^2 - 1} = C^{\text{te}}.$$

En effet, en adoptant le facteur de Lorentz, on tire des expressions (13) :

$$\frac{\Lambda \cdot n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} = C^{te}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\frac{\Lambda}{n^2(n^2 - 1)} \times \frac{n^3}{(n^2 + 2)} = C^{te}.$$

L'expression de Becquerel revient donc à poser :

$$\frac{n^3}{n^2 + 2} = C^{te},$$

ce qui n'est pas exact, le facteur variant de $\frac{1}{3}$ à $\frac{4}{3}$ quand n passe de 1 à 2, mais, pratiquement, les variations seront, en général, faibles, parce que les indices de la plupart des corps, observés dans un même état physique, diffèrent relativement peu.

CHAPITRE II

Rotations atomiques.

1. **Rappel des résultats antérieurs.** — On sait que le pouvoir rotatoire naturel dépend essentiellement de la structure de la molécule, c'est-à-dire de l'arrangement particulier des atomes, plus exactement de la dissymétrie dans leurs positions relatives ; au contraire le pouvoir rotatoire magnétique dépend surtout de la nature et du nombre des atomes combinés.

L'étude de la rotation magnétique des liquides organiques est particulièrement intéressante à ce point de vue. Elle a fait l'objet de nombreux travaux. Les plus importants sont ceux de W. H. Perkin, qui a observé un très grand nombre de corps préparés et purifiés par lui-même. Il a été amené à attribuer à chaque élément simple, C, H, Cl, Br, I, etc., un pouvoir rotatoire atomique sensiblement constant dans les combinaisons de même nature. Il en résultait la possibilité de calculer approximativement le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]_M$ d'un corps en additionnant les rotations atomiques des composants. Perkin a proposé les valeurs suivantes (17) : [recalculées ici en radians pour la raie jaune du mercure].

Atome	H	C	Cl	Br	I
Rotation atomique $\times 10^5$. .	1,79	3,65	12,3	25,2	55

D'après ce qui a été dit, au cours de ce travail, on remarquera de suite que ces « rotations atomiques » ne peuvent pas être constantes même pour un corps donné, le pouvoir rotatoire moléculaire dépendant de l'état physique.

En particulier elles doivent décroître considérablement dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux, c'est-à-dire par simple éloignement des molécules. Les rotations de Perkin ne sont donc pas des « rotations atomiques », au sens spécifique du mot. Pour correspondre à leur dénomination, elles doivent se rapporter à un état de la matière, où les molécules n'ont plus d'action sensible les unes sur les autres, c'est-à-dire sont optiquement indépendantes. Cet état est théoriquement celui des gaz parfaits ; pratiquement on peut utiliser les observations faites sur les gaz faiblement comprimés.

2. Calcul des rotations atomiques. — Le tableau XXVIII qui donne les valeurs des Λ_{760}^0 , montre qu'il existe une certaine régularité, dans la série des carbures saturés, lorsqu'on passe d'un terme au suivant ; il en est de même pour les dérivés halogénés. Si on examine les $[\Lambda]$ moléculaires, on remarque que l'introduction d'un nouveau groupement CH_2 dans la molécule, provoque une augmentation de 20 unités en moyenne. Sachant que pour le méthane :

$$[\Lambda]_{\text{M}} = 32,5 \cdot 10^{-2} \text{ minutes,}$$

on conclut que H^2 correspond à :

$$32,5 - 20 = 12,5.$$

La rotation atomique de H serait donc égale à :

$$6,25 \cdot 10^{-2} \text{ minutes.}$$

On déduit facilement par différence :

$$\text{rotation atomique de C} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ minutes.}$$

Il en serait de même pour les autres éléments : Cl, Br, etc.

Ce mode de calcul empirique présente l'inconvénient de faire dépendre toutes les valeurs attribuées aux divers corps simples, de celle admise pour H. Il est donc intéressant de

comparer cette valeur à celle que la théorie permet de calculer *a priori*.

Les invariants de réfraction et de rotation magnétique, évalués à partir de $\sigma = \frac{1}{3}$, s'écrivent :

$$\begin{aligned} [R]_I &= \frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha \Sigma (A + B + C) & \alpha &= \frac{4\pi v e^2}{9} \\ [A]_I &= \frac{[\Lambda]_M \cdot n}{(n^2 + 2)^2} = \gamma \Sigma (AB + BC + CA) & \gamma &= \frac{8\pi^3 e^3 v}{27 \lambda^2} \end{aligned}$$

D'autre part la théorie moléculaire de la biréfringence électrique (18) conduit à l'invariant.

$$[\Gamma]_I = \frac{[\Gamma]_M \cdot n}{(n^2 + 2)^2 (K + 2)^2} = \beta [\Sigma^2 (A - B) + \Sigma^2 (B - C) + \Sigma^2 (C - A)]$$

$$\beta = \frac{\pi v^2 e^4}{1215 R T \lambda}$$

Γ désignant la constante de Kerr.

Si nous admettons que tous les électrons d'une molécule sont, en moyenne, optiquement équivalents, nous pouvons remplacer le symbole Σ , dans les formules précédentes, par la lettre p qui représente le nombre des électrons optiquement efficaces (électrons de valence). En combinant les expressions des trois invariants, on a :

$$\frac{[\Lambda]_I}{p\gamma} = \frac{1}{3p^2} \left[\frac{[R]_I^2}{\alpha^2} - \frac{[\Gamma]_I}{2\beta} \right]$$

et par suite :

$$[\Lambda]_M = \frac{\pi}{2ve\lambda^2} \frac{[R]_M^2}{np} (1 - \epsilon) \quad (14)$$

ϵ est la correction d'anisotropie, calculable à partir de la constante de Kerr, ou du rapport de dépolarisation dans l'effet Rayleigh-Cabannes; d'après les valeurs expérimentales, cette correction ne dépasse pas, en général, quelques centièmes, et peut être négligée, car elle est du même ordre de grandeur que l'approximation faite en postulant l'équiva-

lence moyenne des différents électrons. On peut contrôler, à partir des nombres expérimentaux, l'expression (14). Le désaccord, constaté dans la plupart des cas, est certainement imputable à l'hypothèse trop simple de l'homogénéité optique des molécules. Nous amenderons cette hypothèse, en admettant seulement, l'équivalence optique des électrons d'un atome, et nous ne tiendrons pas compte des interactions entre les atomes d'une même molécule. Dans ces conditions on peut écrire :

$$[\Lambda]_M = \frac{\pi}{2\pi e \lambda^2} \cdot \sum_k \frac{[R_k]_A^2}{\rho_k} = \sum_k [\Lambda_k]_A$$

relation qui exprime l'additivité des rotations atomiques $[\Lambda]_A$. Or celles-ci peuvent être calculées à partir des réfractivités atomiques connues. Pour la raie jaune du Hg nous trouvons en radians :

	$\frac{[R]_A}{p}$	$\frac{[\Lambda]_A}{p}$
Hydrogène.	3,3	$\frac{545}{\lambda^2} \cdot 10^{-17} \times (3,3)^2 = 1,80 \cdot 10^{-5}$
Carbone	7,3	$\frac{545}{\lambda^2} \cdot 10^{-17} \times \frac{(7,3)^2}{4} = 2,20 \cdot 10^{-5}$

ou en minutes :

$$[\Lambda_H]_A = 6,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad [\Lambda_C]_A = 7,6 \cdot 10^{-2}$$

Ces valeurs concordent bien avec les nombres déduits empiriquement de nos mesures sur les gaz (19).

TABLEAU XXXI

Atomes	H	C	S	Cl	Br	I	CN (¹)	CO (²)
Rotations en rad. $\times 10^5$.	1,8	2,2	23,4	9-10	19	40	7,2	7,0
Rotations en min. $\times 10^2$. ($\lambda = 578 \mu\mu$)	6,3	7,6	80,5	31-34,5	65-66	138	25	24

(¹) Cyanogène et nitriles.
 (²) Oxyde de carbone et cétones.
 Le pouvoir rotatoire atomique de l'oxygène dépend beaucoup du caractère fonctionnel de l'atome; par exemple dans CO² il est très voisin du nombre qui correspond à l'oxygène moléculaire, tandis que dans SO² il est nettement négatif.
 Le pouvoir rotatoire atomique de l'azote paraît encore plus variable, et exceptionnellement grand dans les amines.

La règle d'additivité s'applique assez approximativement aux corps organiques ne renfermant que des atomes de carbone simplement liés, mais non aux corps à liaisons multiples. Ceci était à prévoir étant donné le rapprochement existant entre le pouvoir réfringent et le pouvoir rotatoire magnétique.

On sait, en effet, qu'il est possible de calculer assez approximativement la réfractivité moléculaire d'un corps organique en additionnant les réfractivités des atomes combinés, à condition toutefois qu'il n'existe entre eux que des liaisons simples. S'il existe une liaison multiple la règle d'additivité cesse d'être valable; les écarts sont cependant beaucoup moindres que dans le cas du pouvoir rotatoire magnétique. Pour étendre la règle on attribue empiriquement une valeur fixe à chaque genre de liaison multiple. En opérant de même, pour le pouvoir rotatoire magnétique, nos mesures suggèrent les valeurs suivantes, calculées à partir de l'éthylène, de l'acétylène et du benzène.

TABLEAU XXXII

Liaisons	Ethy- lénique	Acéty- lénique	Benzé- nique
Rotations propres en rad. $\times 10^5$	9	13	12
Rotations propres en min. $\times 10^3$ ($\lambda = 578 \mu\mu$)	31	45	41,4

Les valeurs proposées des rotations atomiques, ont été appliquées au calcul des $[\Lambda]_M$ des corps étudiés à l'état gazeux. Le tableau qui suit montre le degré d'approximation que l'on est en droit d'en attendre. (Les $[\Lambda_M]$ sont données en minutes).

TABLEAU XXXIII

Corps	$10^2.[\Lambda]_M$ mes.	$10^2.[\Lambda]_M$ cal.
Ethane	52,5	53
Propane	73,5	73,2
Butane	94,5	93,4
Pentane	115	113,6
Hexane	133,5	133,8
Chlorure de méthyle . . .	60,5	61
Chlorure d'éthyle . . .	81,0	80,2
Chlorure de propyle normal.	102	101,4
Bromure de méthyle . . .	90	91,5
Bromure d'éthyle . . .	116,5	112
Bromure de propyle . . .	134	132
Iodure de méthyle . . .	161	164,5
Iodure d'éthyle . . .	188,5	185,0
Chloroforme	111	111,4
Tétrachlorure de carbone .	131	131,6

On peut encore utiliser ces mêmes valeurs pour le calcul approché des $[\Lambda]_M$ des liquides. Nous avons vu que l'on avait à peu près :

$$\frac{[\Lambda]_g}{[\Lambda]_l} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2},$$

n étant l'indice de réfraction du liquide.

TABLEAU XXXIV

Corps	Formules	$10^5 [\Delta]_D^{20}$ (rad.)	n_D	$\frac{(n_D^2 + 2)^3}{9n_D}$	$10^5 [\Delta]_D^{20}$ (rad.)	$10^5 [\Delta]_D^{20}$ (rad.)
Heptane	C^7H^{16}	44,2	1,390	1,23	54,3	53
Cyclohexane	C^6H^{12}	34,8	1,428	1,27	44,2	40,3
Chlorocyclohexane	$C^6H^{11}Cl$	42	1,457	1,29	54,2	53,2
Iodure de propyle	C^3HI	59,2	1,508	1,34	79,3	78
Bromure d'éthylène	$C^2H^4Br^2$	49,6	1,542	1,38	68,4	66,2
Propionitrile	C^3H^5CN	20,6	1,366	1,21	24,9	23,9
Chlorure d'allyle	C^3H^3Cl	33,6	1,416	1,26	42,3	42,4
Bromure d'allyle	C^3H^3Br	43,6	1,461	1,30	56,7	58,8
Toluène	$C^6H^5 - CH^3$	65,8	1,499	1,34	88,2	87,5
Diphénylméthane	$(C^6H^5)_2CH^2$	122,2	1,540	1,38	168,6	173
Triphénylméthane	$(C^6H^5)_3CH$	178,6	1,595	1,43	255,4	261
Chlorobenzène	C^6H^5Cl	67,2	1,525	1,36	91,4	89,5
Bromobenzène	C^6H^5Br	77,2	1,560	1,40	108,0	105,1
Iodobenzène	C^6H^5I	98,2	1,620	1,46	143,4	139
Tétracétylbenzène	$C^8H^2(C^2H^3)^4$	106,4	1,510	1,34	142,6	143
Benzonitrile	$C^6H^5 - CN$	65,4	1,530	1,36	89	86
Acétone	$CH^3 - CO - CH^3$	22,2	1,36	1,21	26,8	25,2
Sulfure de carbone	CS^2	49	1,630	1,48	72,6	75
Soufre (1).	S	23,4	1,93	1,88	44	43,5

(1) Le nombre correspondant au soufre fondu est emprunté à H. Becquerel.

Donc :

$$[\Lambda]_L = [\Lambda]_G \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}.$$

Le tableau XXXIV donne quelques exemples ($[\Lambda]_M$ en radians); les valeurs mesurées, qui servent de comparaison, sont empruntées à W. H. Perkin ⁽¹⁾ (17). Pour les corps étudiés par nous-même, dans le présent travail, on se reportera au tableau XXIX.

En résumé, il ressort des deux tableaux que les relations d'additivité sont approximatives, parfois même assez grossières. On peut donc conclure :

1° Que l'influence de la structure moléculaire n'est pas, en général, négligeable, et peut même, dans certains cas (liaisons multiples) être comparable, en grandeur, aux rotations atomiques;

2° Que l'action du champ moléculaire ne correspond pas rigoureusement, d'une manière générale, au facteur théorique de Lorentz.

(1) Perkin déduit de ses mesures que, pour les carbures saturés, la différence de rotation moléculaire correspondant à deux homologues successifs, était sensiblement constante et égale à la rotation moléculaire de l'eau multipliée par 1,02. Il attribue donc cette valeur au groupement CH_2 .

Or, d'après nos mesures on aurait :

$$\text{CH}_2 (\text{gaz}) = 2,2 \cdot 10^{-5} + 3,6 \cdot 10^{-5} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ rad.}$$

D'autre part, pour les carbures saturés observés par Perkin, le facteur $\frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ varie très peu; sa valeur moyenne est 1,25.

Donc : CH_2 (liquide) $= 5,8 \cdot 10^{-5} \times 1,25 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ rad.}$

Le pouvoir rotatoire moléculaire de l'eau étant :

$$(\lambda = 578 \mu\mu). 3,95 \cdot 10^{-5} \times 18 = 7,11 \cdot 10^{-5} \text{ rad.}$$

nous trouvons le même résultat : $\frac{7,25}{7,15} = 1,02.$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1^o Nous avons réalisé un appareil permettant d'étudier les rotations magnétiques des corps, dans l'état gazeux, à basse pression, et dans un intervalle de température assez étendu. Ce dispositif a rendu possible l'étude des vapeurs proprement dites, dans des conditions de précision acceptables.

2^o Nous avons mesuré les constantes de Verdet d'un assez grand nombre de gaz et de vapeurs. Certaines mesures ont permis de contrôler, et parfois de rectifier, des résultats antérieurs, mais la plupart des nombres obtenus constituent des données nouvelles.

3^o Nous avons mesuré, dans chaque cas, les pouvoirs rotatoires magnétiques et les densités d'une même matière dans l'état liquide et dans l'état gazeux, ainsi que l'indice de réfraction du liquide. Ces opérations nous ont permis d'étudier, d'une manière précise, la variation du pouvoir rotatoire spécifique dans le changement d'état. Nous avons montré que cette variation était liée à la grandeur de la réfringence du liquide.

4^o Nous avons confirmé expérimentalement l'existence d'un invariant de rotation magnétique, prévu par la théorie moléculaire, au moins dans les limites d'approximation correspondant aux postulats de cette théorie. Ce résultat a montré d'une manière indiscutable que l'effet moyen du champ intermoléculaire, dans les liquides, pouvait être exprimé assez approximativement par le facteur de Lorenz-Lorentz, et, que tous les autres facteurs proposés jusqu'ici, à partir des mesures de pouvoir réfringent, devaient être abandonnés.

5^o Nous avons précisé la notion de rotation magnétique atomique, et indiqué les nombres qui permettent d'évaluer *a priori*, les pouvoirs rotatoires magnétiques des composés organiques, dans l'état gazeux et dans l'état liquide.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES CONSTANTES DE VERDET ET DES
POUVOIRS ROTATOIRES MAGNÉTIQUES MOLÉCULAIRES DES GAZ ⁽¹⁾
(Pour la raie jaune du Hg)

Corps	$\Lambda_{760}^{0^{\circ}}$		$[\Lambda]_M$	
	en min. $\times 10^6$	en rad. $\times 10^9$	en min. $\times 10^3$	en rad. $\times 10^5$
Néon	1,1	0,32	2,40	0,70
Oxygène (à 9°)	5,86	1,70	13,10	3,80
Azote	5,94	1,73	13,30	3,90
Hydrogène	6,1	1,77	13,6(5)	3,9(5)
Protoxyde d'azote	7,8	2,27	17,40	5,10
Argon	9,2	2,67	20,60	6,00
Anhydride carbonique.	9,4	2,70	21,00	6,10
Oxyde de carbone	11	3,20	24,50	7,10
Méthane	14,5	4,20	32,50	9,40
Ammoniac.	19,5	5,67	43,00	12,50
Acide chlorhydrique	21,5	6,25	48,00	13,90
Cyanogène.	22,5	6,54	50,00	14,50
Ethane.	23,5	6,80	52,50	15,20
Chlorure de méthyle	27	7,85	60,50	17,60
Anhydride sulfureux	30,5	8,85	66,50	19,30
Ethylène	31,5	9,15	70,00	20,30
Chlore	32	9,30	71,00	20,60
Acide bromhydrique	32	9,30	71,50	20,80
Acétylène	33	9,6	73,00	21,20
Propane	34	9,85	73,50	21,30
Chlorure d'éthyle	37	10,70	81,00	23,50
Bromure de méthyle	40	11,60	90,00	26,10
Acide sulfhydrique.	41,5	12,00	93,00	27,00
Butane.	44	12,80	94,50	27,40
Chlorure de propyle N	48	13,90	102,00	29,60
Chlorure d'isopropyle	50	14,50	107,50	31,20
Chloroforme	51,5	14,95	111,00	32,2
Pentane	53	15,40	115,00	33,40
Bromure d'éthyle	53,5	15,50	116,50	33,8
Tétrachlorure de C.	60	17,40	131,00	38,00
Hexane.	62	18,00	133,50	38,7
Bromure de propyle N.	62,5	18,15	134,00	38,9
Iodure de méthyle	72,5	21,00	161,00	46,70
Sulfure de carbone.	78	22,60	171,00	49,60
Iodure d'éthyle	86	24,90	188,50	54,70
Benzène	96,5	28,00	208,00	60,30

(¹) N² d'après Siertsema ($\lambda = 589 \mu\mu$). Tous les autres d'après nos mesures dont les références sont indiquées dans la bibliographie.

Quelques gaz, figurant dans ce tableau, ont été étudiés postérieurement à l'achèvement de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. FARADAY. — *Philos. Trans.*, 1846, p. 1; *C. R.*, 22 (1846), p. 113.
2. VERDET. — *Ann. d. Ch. Physique*, 41 (1854), p. 370; 43 (1855), p. 37; 52 (1858), p. 129; 69 (1863), p. 415.
3. BECQUEREL. — *Ann. d. Ch. Physique*, s. 5, 21 (1880), p. 289.
4. KUNDT et RÖNTGEN. — *Annalen d. Phys.*, s. 9, 8 (1879), p. 278; s. 9, 10 (1880), p. 257.
5. SIERTSEMA. — *Arch. Néerlandaises des Sc. exactes et naturelles*, s. 11, 2 (1899), p. 291.
6. BICHAT. — *J. de Phys.*, 8 (1879), p. 204; 9 (1880), p. 275.
7. LORD RAYLEIGH. — *Philos. Trans.*, 176 (1885), p. 350.
8. ARONS. — *Vied. Annalen*, 24 (1885), p. 161.
9. SIERTSEMA. — *Versl. Amsterdam*, 5 (1897), p. 131.
10. RODGER et WATSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 58 (1895), p. 234
11. DE LA RIVE. — *Traité d'Electricité*.
12. VERDET. — *Œuvres*, 1, pp. 183-265.
13. BECQUEREL (H.). — *Ann. d. Ch. Physique*, s. 5, 12 (1877), p. 5.
14. GLADSTONE et PERKIN. — *Trans. Chem. Soc.*, 55 (1889), p. 750.
15. CHAUDIER. — *Ann. de Physique*, s. 9, 2 (1914), p. 127.
16. R. DE MALLEMANN. — *J. de Phys.*, s. 6, 7 (1926), p. 295.
- 16^{bis}. R. DE MALLEMANN. — *C. R.*, 1931, 193, p. 729.
17. PERKIN (W. H.). — *Trans. Chem. Soc.*, 41 (1882), p. 330; 45 (1884), p. 421; 49 (1886), pp. 205-777; 51 (1887), pp. 362-808; 53 (1888), p. 561; 55 (1889), p. 680; 59 (1891), p. 981; 61 (1892), p. 800; 63 (1893), pp. 57-99-488; 65 (1894), pp. 20-402 et 815; 69 (1896), p. 1025; 77 (1900), p. 267; 81 (1902), pp. 177, 292, 828, 836, 1465, 1535; 83 (1903), pp. 1217, 1367; 87 (1905), p. 1491; 89 (1906), pp. 33, 849; 91 (1907), p. 806.
18. R. DE MALLEMANN. — *Ann. de Physique*, s. 10, 2 (1924), p. 5.
19. R. DE MALLEMANN. — *Congrès international d'Electricité*. Paris, 1932. Rapport sur la polarisation rotatoire magnétique.
20. R. DE MALLEMANN et P. GABIANO. — *C. R.*, 1929, 189, p. 281; 1930, 191, p. 1319; 1931, 192, pp. 278-487; 1931, 193, p. 1408; 1932, 194, p. 861; 1933, 196, p. 106; *J. de Physique*, 1933; s. 7, t. 4, p. 23, s.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Pouvoir rotatoire naturel des dérivés
organiques du soufre.**

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 10 janvier 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 11 janvier 1933.

Le Recteur de l'Académie,

BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

